

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-332312
 (43)Date of publication of application : 22.11.2002

(51)Int.CI. C08F210/00
 C08F 4/60
 C08F232/00

(21)Application number : 2001-278682 (71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

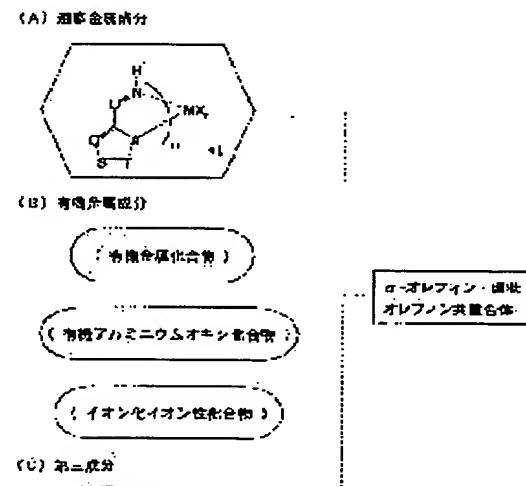
(22)Date of filing : 13.09.2001 (72)Inventor : YOSHIDA IKUNORI
 SAITO JUNJI
 MATSUI NARIKAZU
 TSURU KAZUTAKA
 ISHII SEIICHI
 MITANI MAKOTO
 FUJITA TERUNORI

(54) α -OLEFIN/CYCLIC OLEFIN COPOLYMER AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an α -olefin/cyclic olefin copolymer having a very narrow molecular weight distribution, and to provide a method for manufacturing this α -olefin/cyclic olefin copolymer with high polymerization activity.

SOLUTION: The α -olefin/cyclic olefin copolymer consists of (A) at least one constituting unit selected from the group consisting of 2-30C linear or branched α -olefins and (B) at least one constituting unit selected from the group consisting of cyclic olefin-derived constituting units and has (a) an M_w/M_n obtained by GPC of $1.0 < (M_w/M_n) \leq 1.8$, (b) a weight average molecular weight (M_w) of $1,000 \leq M_w \leq 5,000,000$, and simultaneously, (c) a molar ratio of the constituting unit derived from the α -olefin to that derived from the cyclic olefin of 99/1 to 20/80.



式：Rは炭素3～11個原子の
 飽和R¹-C_nH_m、R¹-P_n
 SまたはR¹-C_nH_m、R¹-P_n
 TはR²-C_nH_m、R²は2～8、
 R¹～R²は水素、塩化水素、ケイ素水素を除く
 (左側のRが第6族原子の場合は、R¹は、芳酸鉄炭化水素基ではない。)
 R²はヨウ素を除いたそれ
 メはハロゲン、塩化水素基等

LEGAL STATUS

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

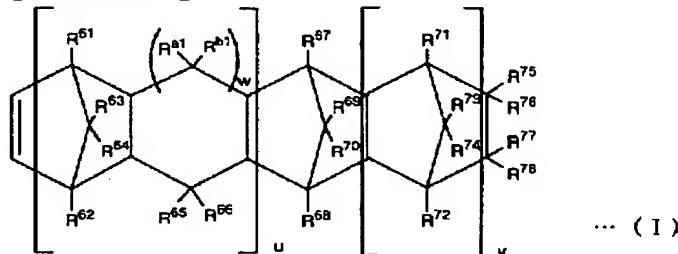
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

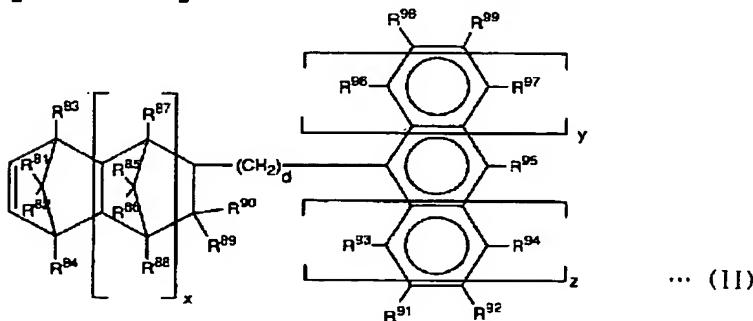
[Claim 1] (A) The configuration unit originating in the alpha olefin of the shape of a straight chain of the carbon atomic numbers 2–30, and the letter of branching, and the (B) following general formula (I)

[Formula 1]



(u is 0 or 1 among a formula (I), v is 0 or a forward integer, and w is 0 or 1. R61–R78, and Ra1 and Rb1) You may differ, even if mutually the same, and they are a hydrogen atom, a halogen atom, or a hydrocarbon group. R75–R78 it may join together mutually, and a monocycle or many rings may be formed, this monocycle or many rings may have the double bond, it is with R75 and R76, or the alkylidene radical may be formed by R77 and R78. The configuration unit, the following general formula (II) originating in the annular olefin expressed

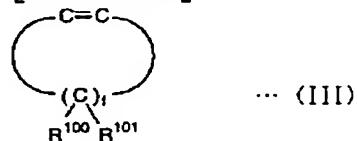
[Formula 2]



(x and d are 0 or one or more integers among a formula (II), and y and z are 0, 1, or 2. R81–R99) The carbon atom which you may differ even if mutually the same, and is a hydrogen atom, a halogen atom, an aliphatic hydrocarbon radical, an aromatic hydrocarbon radical, or an alkoxy group, and R89 and R90 have combined, With the carbon atom which the carbon atom which R93 has

combined, or R91 has combined you may join together through the alkylene group of the direct or carbon atomic numbers 1–3, and R95, R92, or R95 and R99 may be mutually combined at the time of $y=z=0$, and the aromatic series ring of a monocycle or many rings may be formed. The configuration unit originating in the annular olefin expressed, and the following general formula (III)

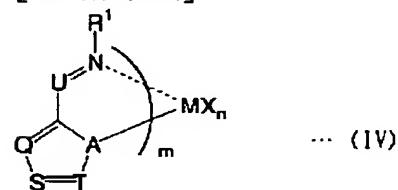
[Formula 3]



(Among the formula (III), even if R100 and R101 are mutually the same, you may differ.) the hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1–5 is shown, and f is $1 \leq f \leq 18$. They are the alpha olefin and annular olefine copolymer which consists of at least one sort of configuration units chosen from the group which consists of a configuration unit originating in the annular olefin expressed. (a) The ratio (M_w/M_n) of the weight average molecular weight (M_w) measured with gel permeation chromatography (GPC) and number average molecular weight (M_n) is $1.0 < (M_w/M_n) \leq 1.8$. (b) The configuration unit which the weight average molecular weight (M_w) measured with gel permeation chromatography (GPC) is $1,000 \leq M_w \leq 5,000,000$, and originates in the (c) alpha olefin, The olefin and annular olefine copolymer characterized by a mole ratio (an alpha olefin / annular olefin) with the configuration unit originating in an annular olefin being in the range of 99 / 1 – 20/80.

[Claim 2] A carbon atomic number (A) The alpha olefin of the shape of a straight chain of 2–30, and the letter of branching, (B) The annular olefin expressed with the annular olefin expressed with the above-mentioned general formula (I), and the above-mentioned general formula (II), And the transition-metals compound expressed with the (C) following general formula (IV) in at least one sort of annular olefins chosen from the group which consists of an annular olefin expressed with the above-mentioned general formula (III), (D) (D-1) An organometallic compound, an organic (D-2) aluminum oxy compound, And (D-3) by copolymerizing under existence of the catalyst for olefin polymerization which consists of at least one sort of compounds chosen from the compound which reacts with a transition-metals compound (C) and forms an ion pair The alpha olefin and annular olefine copolymer according to claim 1 characterized by being obtained;

[Formula 4]



(M shows among a formula the transition-metals atom chosen from the 3–11th groups of a periodic table. U) The carbon atom, nitrogen atom, or the Lynn atom which has a substituent R2 is shown. A A nitrogen atom or the Lynn atom is shown and Q shows the carbon atom, nitrogen atom, or the Lynn atom which has

a substituent R3. S The carbon atom, nitrogen atom, or the Lynn atom which has a substituent R4 is shown. T The carbon atom, nitrogen atom, or the Lynn atom which has a substituent R5 is shown. m At the time of the transition-metals atom with which the integer of 2-6 is shown, you may differ even if R1-R5 are mutually the same, and M is chosen from the 3-5th groups of a periodic table, and the 7-11th groups A hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, At the time of the transition-metals atom with which a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical is shown, and M is chosen from the 6th group of a periodic table R1 A hydrogen atom, a halogen atom, an aliphatic hydrocarbon radical, an alicycle group hydrocarbon group, Heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical is shown. R2-R5 A hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, A nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical is shown. R1-R5 One of R1-R5 which may connect mutually [two or more pieces] of these, may form the ring, and are contained in any one ligand radicals A joint radical or single bond may be formed by one of R1-R5 which are contained in other ligands radicals. n It is the number which fills the valence of M. X A hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, An oxygen content radical, a sulfur content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, an aluminum content radical, The Lynn content radical, a halogen content radical, heterocyclic compound residue, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical is shown, and when n is two or more two or more radicals which may differ even if two or more radicals shown by X are mutually the same, and are shown by X may be connected mutually, and may form a ring.

[Claim 3] the above-mentioned alpha olefin -- ethylene -- it is -- the above-mentioned annular olefin -- a bicyclo [2.2.1] hept-2-en and/or tetracyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, and the olefin and annular olefine copolymer according to claim 1 or 2 that are 10]-3-dodecen.

[Claim 4] A carbon atomic number (A) The alpha olefin of the shape of a straight chain of 2-30, and the letter of branching, (B) The annular olefin expressed with the annular olefin expressed with a general formula (I) according to claim 1, and a general formula (II) according to claim 1, and at least one sort of annular olefins chosen from the group which consists of an annular olefin expressed with a general formula (III) according to claim 1 -- (C) -- with the transition-metals compound expressed with a general formula (IV) according to claim 2 (D) (D-1) An organometallic compound, an organic (D-2) aluminum oxy compound, And (D-3) the manufacture approach of of the alpha olefin and annular olefine copolymer characterized by copolymerizing under existence of the catalyst for olefin polymerization characterized by consisting of at least one sort of compounds chosen from the compound which reacts with a transition-metals compound (C)

and forms an ion pair.

[Claim 5] the above-mentioned alpha olefin -- ethylene -- it is -- the above-mentioned annular olefin -- a bicyclo [2.2.1] hept-2-en and/or tetracyclo [-- 4. -- the manufacture approach of of 4.0.12, 5.17, and the alpha olefin and annular olefine copolymer according to claim 4 that are 10]-3-dodecen.

[Claim 6] The manufacture approach of of an alpha olefin and an annular olefine copolymer according to claim 4 or 5 of manufacturing an alpha olefin and an annular olefine copolymer according to claim 1.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to an alpha olefin and an annular olefine copolymer with very narrow molecular weight distribution, and its manufacture approach in more detail about an alpha olefin, an annular olefine copolymer, and its manufacture approach.

[0002]

[Background of the Invention] The annular olefin system copolymer which is made to carry out copolymerization of an alpha olefin and the specific annular olefin, and is obtained is excellent in an optical property, a mechanical characteristic, a heat characteristic, etc., and moreover, since these balance is good, it is used as optical materials, such as an optical memory disk and an optical fiber.

[0003] Such an annular olefin system copolymer is manufactured by carrying out copolymerization of an alpha olefin and the specific annular olefin by using the inside of hydrocarbon solvents, such as toluene, a cyclohexane, a hexane, and a heptane, or the annular olefin itself as a solvent to the bottom of existence of the vanadium system catalyst conventionally formed from a fusibility vanadium compound and an organoaluminium compound. However, such a vanadium system catalyst had low polymerization activity, and it was difficult to obtain an annular olefin system copolymer by high yield. Moreover, the annular olefin system copolymer obtained had large molecular weight distribution, presentation distribution's was uneven, and had the trouble of many alpha olefin components of the amount of macromolecules generating.

[0004] On the other hand, it is shown in JP,61-221206,A, JP,5-9223,A, JP,5-320258,A, JP,8-3230,A, etc. that the catalyst which consists of a metallocene and alumino oxan is excellent in the polymerization activity over an annular olefin. However, the polymer which has uniform presentation distribution is obtained rather than the catalyst which consists of such a zirconium compound and alumino oxan is a single site catalyst, the polymer obtained has a narrow molecular weight distribution and it is obtained with a vanadium system catalyst, but the incorporation effectiveness of an annular olefin is bad, and in order to obtain the target annular olefine copolymer, there is a trouble that an annular olefin must be taught so much. Moreover, this catalyst has the problem of being very expensive.

[0005] For this reason, the alpha olefin and the specific annular olefin could be copolymerized in high polymerization activity, and an appearance of the manufacture approach of the cheap catalyst which can moreover manufacture an annular olefin system copolymer with very narrow molecular weight distribution and such an annular olefin system copolymer, and an annular olefin system copolymer was desired. As a result of this invention persons' inquiring in view of the above conventional techniques, the catalyst which consists of at least one sort of compounds chosen from the compound which reacts with a specific transition-metals compound, and an organometallic compound, an organic aluminum oxy compound or a transition-metals compound, and forms an ion pair is excellent in the copolymerization activity of an alpha olefin and an annular olefin, and, moreover, came to complete header this invention for giving a copolymer with narrow molecular weight distribution.

[0006]

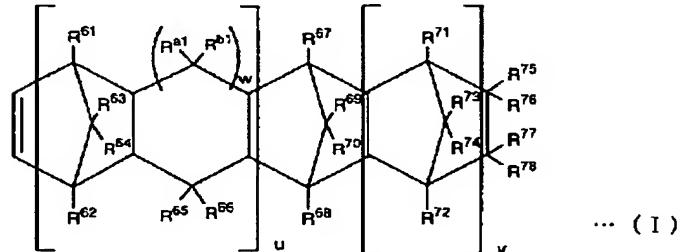
[Objects of the Invention] Namely, it aims at offering the approach of manufacturing such an alpha olefin and an annular olefine copolymer in high polymerization activity while molecular weight distribution aim this invention at offering very narrow alpha olefin and annular olefine copolymer.

[0007]

[Summary of the Invention] The alpha olefin and annular olefine copolymer concerning this invention are [the configuration unit to which (A) carbon atomic number originates in the alpha olefin of the shape of a straight chain of 2-30, and the letter of branching, and] the (B) following general formula (I).

[0008]

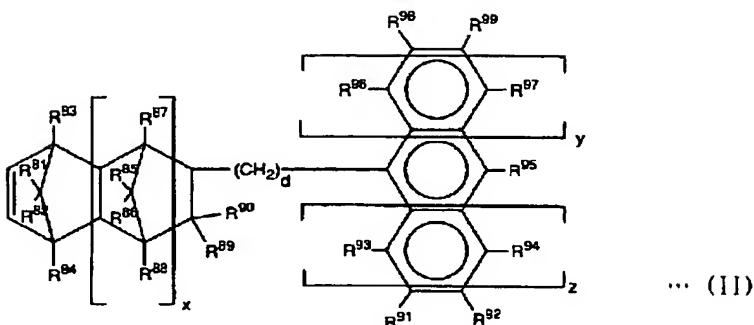
[Formula 5]



[0009] (u is 0 or 1 among a formula (I), v is 0 or a positive integer, and w is 0 or 1. R61-R78, and Ra1 and Rb1) You may differ, even if mutually the same, and they are a hydrogen atom, a halogen atom, or a hydrocarbon group. R75-R78 It may join together mutually, and a monocycle or many rings may be formed, and this monocycle or many rings may have the double bond. By R75 and R76 [moreover,] R77 and R78 — an alkylidene radical — forming — *** — the configuration unit originating in the annular olefin expressed, and the following general formula (II) [or]

[0010]

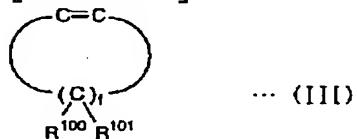
[Formula 6]



[0011] (x and d are 0 or one or more integers among a formula (II), and y and z are 0, 1, or 2. R81-R99) The carbon atom which you may differ even if mutually the same, and is a hydrogen atom, a halogen atom, an aliphatic hydrocarbon radical, an aromatic hydrocarbon radical, or an alkoxy group, and R89 and R90 have combined, With the carbon atom which the carbon atom which R93 has combined, or R91 has combined You may join together through the alkylene group of the direct or carbon atomic numbers 1-3. At moreover, the time of y=z=0 R95, R92, or R95 and R99 -- mutual -- joining together -- the aromatic series ring of a monocycle or many rings -- forming -- **** -- the configuration unit originating in the annular olefin expressed, and the following general formula (III)

[0012]

[Formula 7]



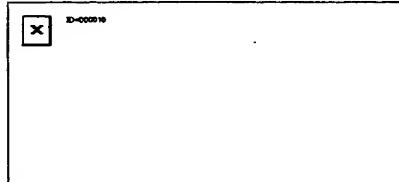
[0013] (Among the formula (III), even if R100 and R101 are mutually the same, you may differ.) it is the hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-5, and f is $1 \leq f \leq 18$. They are the alpha olefin and annular olefine copolymer which consists of at least one sort of configuration units chosen from the group which consists of a configuration unit originating in the annular olefin expressed. (a) The ratio (M_w/M_n) of the weight average molecular weight (M_w) measured with gel permeation chromatography (GPC) and number average molecular weight (M_n) is $1.0 < (M_w/M_n) \leq 1.8$. (b) The configuration unit which the weight average molecular weight (M_w) measured with gel permeation chromatography (GPC) is $1,000 \leq M_w \leq 5,000,000$, and originates in the (c) alpha olefin, It is characterized by the range of a mole ratio (an alpha olefin / annular olefin) with the configuration unit originating in an annular olefin being 99 / 1 - 20/80.

[0014] The alpha olefin and annular olefine copolymer concerning this invention (A) carbon atomic number For example, the alpha olefin of the shape of a straight chain of 2-30, and the letter of branching, (B) The annular olefin expressed with the annular olefin expressed with the above-mentioned general formula (I), and the above-mentioned general formula (II), And the transition-metals compound expressed with the (C) following general formula (IV) in at least one sort of annular olefins chosen from the group which consists of an

annular olefin expressed with the above-mentioned general formula (III), (D) (D-1) An organometallic compound, an organic (D-2) aluminum oxy compound, And (D-3) they are the alpha olefin and annular olefine copolymer obtained by copolymerizing under existence of the catalyst for olefin polymerization which consists of at least one sort of compounds chosen from the compound which reacts with a transition-metals compound (C) and forms an ion pair.

[0015]

[Formula 8]



[0016] (M shows among a formula the transition-metals atom chosen from the 3-11th groups of a periodic table. U) The carbon atom, nitrogen atom, or the Lynn atom which has a substituent R2 is shown. A A nitrogen atom or the Lynn atom is shown and Q shows the carbon atom, nitrogen atom, or the Lynn atom which has a substituent R3. S The carbon atom, nitrogen atom, or the Lynn atom which has a substituent R4 is shown. T The carbon atom, nitrogen atom, or the Lynn atom which has a substituent R5 is shown. m At the time of the transition-metals atom with which the integer of 2-6 is shown, you may differ even if R1-R5 are mutually the same, and M is chosen from the 3-5th groups of a periodic table, and the 7-11th groups A hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, At the time of the transition-metals atom with which a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical is shown, and M is chosen from the 6th group of a periodic table R1 A hydrogen atom, a halogen atom, an aliphatic hydrocarbon radical, an alicycle group hydrocarbon group, Heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical is shown. R2-R5 A hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, A nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical is shown. R1-R5 One of R1-R5 which may connect mutually [two or more pieces] of these, may form the ring, and are contained in any one ligand radicals A joint radical or single bond may be formed by one of R1-R5 which are contained in other ligands radicals. n It is the number which fills the valence of M. X A hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, An oxygen content radical, a sulfur content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, an aluminum content radical, The Lynn content radical, a halogen content radical, heterocyclic compound residue, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical is shown, and when n is two or more two or more radicals which may differ even if two or more radicals

shown by X are mutually the same, and are shown by X may be connected mutually, and may form a ring. .

[0017] the alpha olefin and annular olefine copolymer concerning this invention -- the above-mentioned alpha olefin -- ethylene -- it is -- the above-mentioned annular olefin -- a bicyclo [2.2.1] hept-2-en and/or tetracyclo [-- 4. -- it is desirable that they are 4.0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen. The manufacture approach of of the alpha olefin and annular olefine copolymer concerning this invention (A) A carbon atomic number The alpha olefin of the shape of a straight chain of 2-30, and the letter of branching, (B) The annular olefin expressed with the annular olefin expressed with the above-mentioned general formula (I), and the above-mentioned general formula (II), And the transition-metals compound expressed with the (C) above-mentioned general formula (IV) in at least one sort of annular olefins chosen from the group which consists of an annular olefin expressed with the above-mentioned general formula (III), (D) (D-1) An organometallic compound, an organic (D-2) aluminum oxy compound, And (D-3) it is characterized by copolymerizing under existence of the catalyst for olefin polymerization which consists of at least one sort of compounds chosen from the compound which reacts with a transition-metals compound (C) and forms an ion pair.

[0018] the manufacture approach of of the alpha olefin and annular olefine copolymer concerning this invention -- the above-mentioned alpha olefin -- ethylene -- it is -- the above-mentioned annular olefin -- a bicyclo [2.2.1] hept-2-en and/or tetracyclo [-- 4. -- it is desirable that they are 4.0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen. It is desirable to manufacture the alpha olefin and annular olefine copolymer which fills the requirements for the above (a), (b), and (c) with the manufacture approach of of the alpha olefin and annular olefine copolymer concerning this invention.

[0019]

[Detailed Description of the Invention] Hereafter, the alpha olefin and annular olefine copolymer in this invention, and its manufacture approach are explained concretely. The alpha olefin and annular olefine copolymer concerning this invention (A) The configuration unit to which a carbon atomic number originates in the alpha olefin of the shape of a straight chain of 2-30, and the letter of branching, (B) The configuration unit originating in the annular olefin expressed with the following general formula (I), It consists of at least one sort of configuration units chosen from the group which consists of a configuration unit originating in the annular olefin expressed with the following general formula (II), and a configuration unit originating in the annular olefin expressed with the following general formula (III).

[0020] First, these alpha olefins and an annular olefin are explained.

(A) The configuration unit (A) originating in the alpha olefin which forms the alpha olefin and annular olefine copolymer concerning configuration unit this invention originating in an alpha olefin is a configuration unit to which the following carbon atomic numbers originate in the alpha olefin of the shape of a straight chain of 2-30, and the letter of branching.

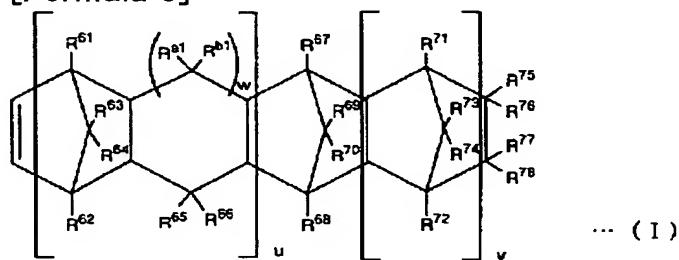
[0021] A carbon atomic number as an alpha olefin of the shape of a straight chain of 2-30, and the letter of branching specifically Ethylene, a propylene, 1-

butene, 1-pentene, 1-hexene, A 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-ethyl-1-pentene, A 4-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-hexene, 4, and 4-dimethyl-1-hexene, 4 and 4-dimethyl-1-pentene, a 4-ethyl-1-hexene, a 3-ethyl-1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecen, 1-tetra-decene, 1-hexadecene, 1-octadecene, 1-ray KOSEN, etc. are mentioned. In these, ethylene and a propylene are desirable and especially ethylene is desirable. Two or more sorts of configuration units originating in these alpha olefins may be included.

[0022] (B) The configuration unit (B) originating in the annular olefin which forms the alpha olefin and annular olefine copolymer concerning configuration unit this invention originating in an annular olefin is a configuration unit originating in the following general formula (I), (II), or (III) the annular olefin expressed. First, the annular olefin expressed with a general formula (I) is explained.

[0023]

[Formula 9]



[0024] u is 0 or 1 among a formula (I), v is 0 or a positive integer, and w is 0 or 1. In addition, the ring expressed using w when w is 1 turns into six membered-rings, and when w is 0, this ring turns into five membered-rings. Even if R61-R78, and Ra1 and Rb1 are mutually the same, they may differ from each other, and it is a hydrogen atom, a halogen atom, or a hydrocarbon group.

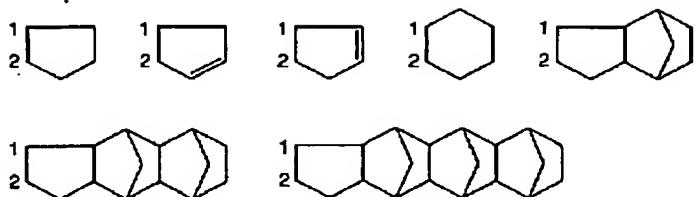
[0025] Here, a halogen atom is a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom. Moreover, as a hydrocarbon group, the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-20, the alkyl halide radical of the carbon atomic numbers 1-20, the cycloalkyl radical of the carbon atomic numbers 3-15, or an aromatic hydrocarbon radical is usually mentioned.

[0026] More specifically as an alkyl group, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, amyl, hexyl, octyl, DESHIRU, dodecyl, octadecyl, etc. are mentioned. As an alkyl halide radical, the radical which one piece or two or more halogen atoms permuted by the alkyl group of the above-mentioned carbon atomic numbers 1-20 is mentioned.

[0027] As a cycloalkyl radical, cyclohexyl etc. is mentioned and phenyl, naphthyl, etc. are mentioned as an aromatic hydrocarbon radical. Furthermore, it sets to the above-mentioned general formula (I). R75 and R76 R77 and R78 The monocycle or many rings which were formed by R75, R78, or R76 and R77 joining together, respectively (working together mutually), and R76 and R78 forming the radical of a monocycle or many rings, and R75 and R77 doing in this way may have the double bond. As the monocycle formed here or many rings, the following is mentioned concretely.

[0028]

[Formula 10]

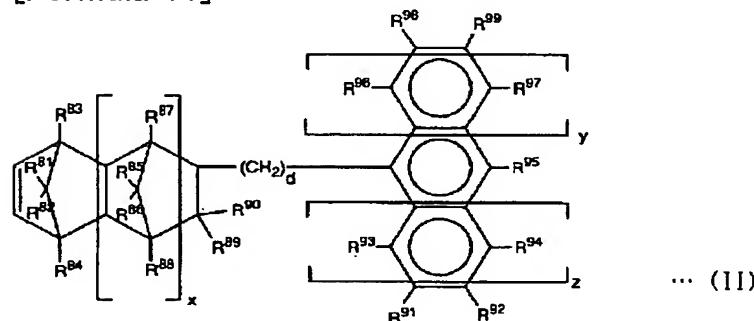


[0029] In addition, in the above-mentioned instantiation, the carbon atom which attached the number of 1 or 2 expresses the carbon atom which R75 (R76) or R77 (R78) have combined in the above-mentioned general formula (I), respectively. Moreover, it is with R75 and R76, or the alkylidene radical may be formed by R77 and R78. Such an alkylidene radical is usually an alkylidene radical of the carbon atomic numbers 2–20, and ethylidene, propylidene, isopropylidene, etc. are mentioned as a concrete example of such an alkylidene radical.

[0030] Next, the annular olefin expressed with a general formula (II) is explained.

[0031]

[Formula 11]



[0032] x and d are 0 or a positive integer among a formula (II), and y and z are 0, 1, or 2. R81–R99 -- ** -- you may differ, even if mutually the same, and they are a hydrogen atom, a halogen atom, an aliphatic hydrocarbon radical, an aromatic hydrocarbon radical, or an alkoxy group. [moreover,] As a halogen atom, the same thing as the halogen atom in the above-mentioned formula (I) can be illustrated.

[0033] Moreover, as an aliphatic hydrocarbon radical, the alkyl group of the carbon atomic numbers 1–20 or the cycloalkyl radical of the carbon atomic numbers 3–15 is mentioned. More specifically as an alkyl group, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, amyl, hexyl, octyl, DESHIRU, dodecyl, octadecyl, etc. are mentioned.

[0034] Cyclohexyl etc. is mentioned as a cycloalkyl radical. As an aromatic hydrocarbon radical, an aryl group, an aralkyl radical, etc. are mentioned and, specifically, phenyl, tolyl, naphthyl, benzyl, phenylethyl, etc. are mentioned. Methoxy and ethoxy ** pro HOKISHI etc. is mentioned as an alkoxy group.

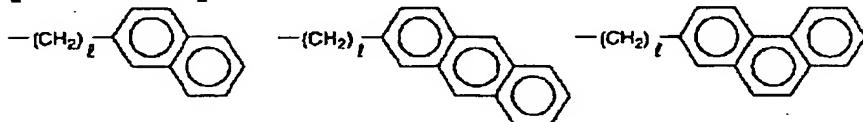
[0035] Here, the carbon atom which R89 and R90 have combined, and the carbon atom which the carbon atom which R93 has combined, or R91 has combined may be combined through the alkylene group of the direct or carbon atomic numbers 1–3. Namely, when the two above-mentioned carbon atoms have joined together through an alkylene group, R89, R93, or R90 and R91 form the alkylene group of the methylene group ($-CH_2-$), ethylene ($-CH_2CH_2-$), or

the propylene radicals ($-CH_2CH_2CH_2-$) jointly mutually.

[0036] Furthermore, at the time of $y=z=0$, it may join together mutually and R95, R92, or R95 and R99 may form the aromatic series ring of a monocycle or many rings. Specifically, the following aromatic series rings formed of R95 and R92 are mentioned at the time of $y=z=0$.

[0037]

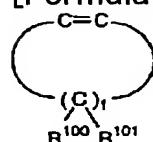
[Formula 12]



[0038] Here, l is the same as d in the above-mentioned general formula (II). Next, it is expressed with a general formula (III) and annular olefin ***** explanation is given.

[0039]

[Formula 13]



[0040] Among the formula (III), even if R100 and R101 are mutually the same, you may differ, and it is the hydrocarbon group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1–5, and f is $1 \leq f \leq 18$. An alkyl group, an alkyl halide radical, or a cycloalkyl radical can be mentioned preferably as a hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1–5. Probably, these examples will be clear from the example of R61–R78 of the above-mentioned formula (I).

[0041] As the above general formulas (I), (II), or (III) an annular olefin expressed Specifically A bicyclo-2-heptene derivative (bicyclo hept-2-en derivative), A tricyclo-3-decene derivative, a tricyclo-3-undecene derivative, A tetracyclo-3-dodecen derivative, a PENTA cyclo-4-pentadecene derivative, A pentacyclo pentadecadiene derivative, a PENTA cyclo-3-pentadecene derivative, A PENTA cyclo-4-hexa decene derivative, a PENTA cyclo-3-hexa decene derivative, A hexa cyclo-4-heptadecene derivative, a heptacyclo-5-ray KOSEN derivative, A heptacyclo-4-ray KOSEN derivative, a heptacyclo-5-HENEIKOSEN derivative, An octacyclo-5-DOKOSEN derivative, a nonacyclo-5-pen TAKOSEN derivative, A nonacyclo-6-hexa KOSEN derivative, a cyclopentadiene-acenaphthylene addition product, 1, 4-methano – 1, 4, 4a, a 9a-tetrahydro fluorene derivative, 1, 4-methano – A 1, 4,a [4], 5, 10, and 10a-hexahydro anthracene derivative, the cyclo alkylene derivative of carbon numbers 3–20, etc. are mentioned.

[0042] Below, the above-mentioned package (I), (II), or (III) the concrete example of an annular olefin expressed is shown.

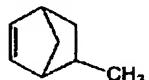
[0043]

[Formula 14]

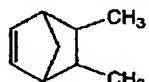
ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



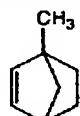
5-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



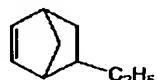
5,6-ジメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



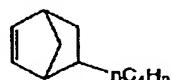
1-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



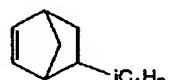
5-エチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



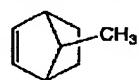
5-n-ブチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



5-イソブチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



7-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン

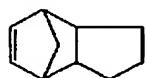


などのビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン誘導体；

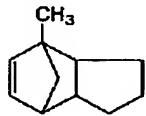
[0044]

[Formula 15]

トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン

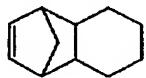


2-メチルトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン

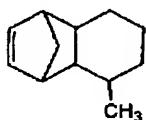


などのトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン誘導体；

トリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセン



7-メチルトリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセン

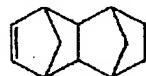


などのトリシクロ [4.4.0.]^{2,5} -3-ウンデセン誘導体：

[0045]

[Formula 16]

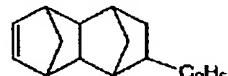
テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



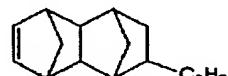
8-メチルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-エチルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



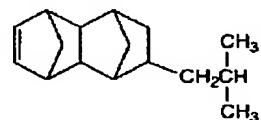
8-プロピルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-ブチルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



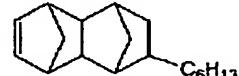
8-イソブチルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



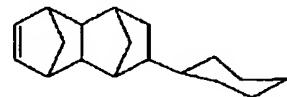
[0046]

[Formula 17]

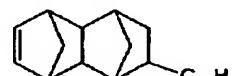
8-ヘキシリルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



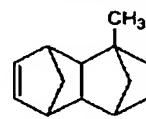
8-シクロヘキシリルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-ステアリルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

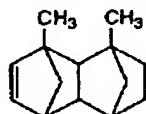


5,10-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

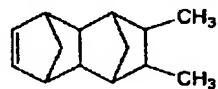




2, 10-ジメチルテトラシクロ [4.4.0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン



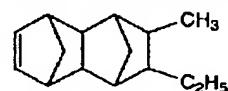
8, 9-ジメチルテトラシクロ [4.4.0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン



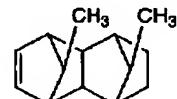
[0047]

[Formula 18]

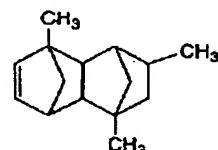
8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4.4.0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン



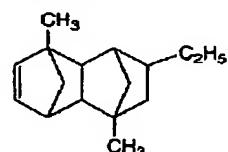
11, 12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン



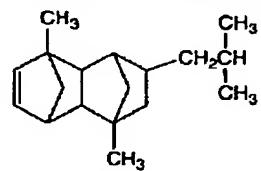
2, 7, 9-トリメチルテトラシクロ [4.4.0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン



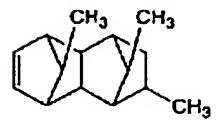
2, 7-ジメチル-9-エチルテトラシクロ [4.4.0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン



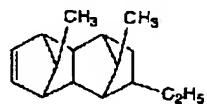
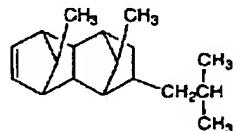
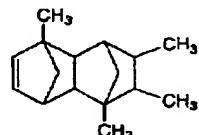
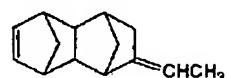
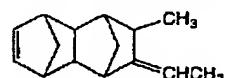
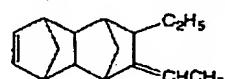
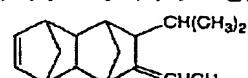
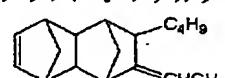
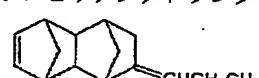
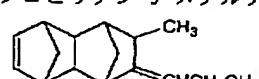
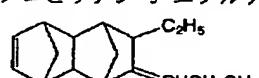
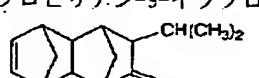
9-イソブチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4.4.0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン



8, 11, 12-トリメチルテトラシクロ [4.4.0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン

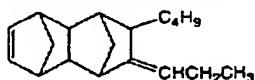
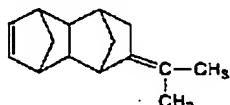
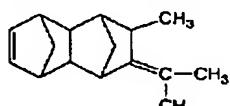
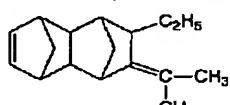
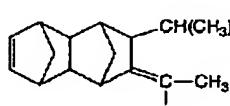
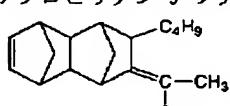


[0048]

[Formula 19]8-エチル-11,12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン8-イソブチル-11,12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン2,7,8,9-テトラメチルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン8-エチリデンテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン**[0049]****[Formula 20]**8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン8-n-プロピリデンテトラシクロシクロ [4.4.0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4.4.0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン**[0050]**

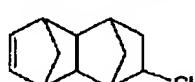
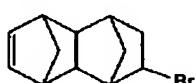
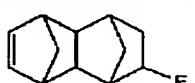
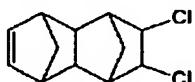
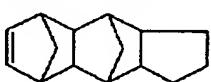
「C.....」 247

[Formula 21]

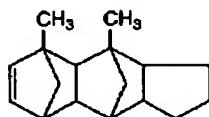
8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-イソプロピリデンテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-イソプロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-イソプロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

[0051]

[Formula 22]

8-クロロテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-ブロモテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-フルオロテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8,9-ジクロロテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセンなどのテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン誘導体：ベンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] -4-ベンタデセン

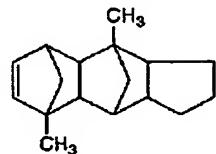
1, 3-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}, 0^{2,7}, 0^{9,13}] -4-ペンタデセン



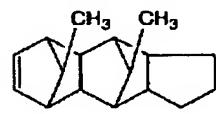
[0052]

[Formula 23]

1, 6-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}, 0^{2,7}, 0^{9,13}] -4-ペンタデセン



14, 15-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}, 0^{2,7}, 0^{9,13}] -4-ペンタデセン

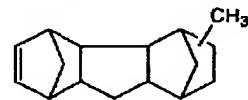


などのペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}, 0^{2,7}, 0^{9,13}] -4-ペンタデセン誘導体；

ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{8,13}] -3-ペンタデセン

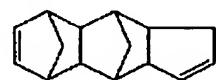


メチル置換ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{8,13}] -3-ペンタデセン



などのペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{8,13}] -3-ペンタデセン誘導体；

ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}, 0^{2,7}, 0^{9,13}] -4, 10-ペンタデカジエン

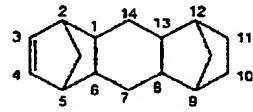


などのペンタシクロペンタデカジエン化合物；

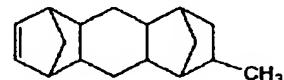
[0053]

[Formula 24]

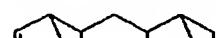
ペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{8,13}] -3-ヘキサデセン

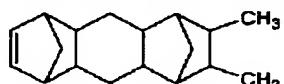
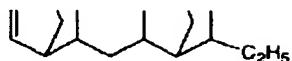


10-メチル-ペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{8,13}] -3-ヘキサデセン

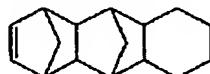


10-エチル-ペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{8,13}] -3-ヘキサデセン

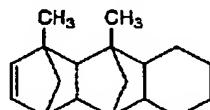




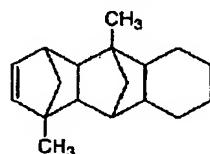
ペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘキサデセン



1, 3-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘキサデセン



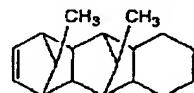
1, 6-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘキサデセン



[0054]

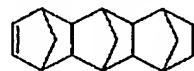
[Formula 25]

15, 16-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘキサデセン

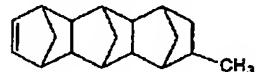


などのペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘキサデセン誘導体；

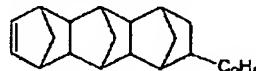
ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン



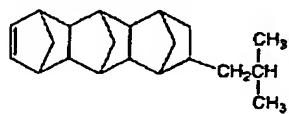
11-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン



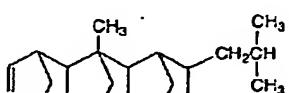
11-エチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン

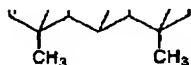


11-イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン



1, 6, 10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン



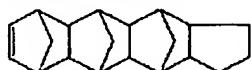


などのヘキサシクロ [6. 6. 1.]^{3,6, 10,13, 0,2,7, 0,9,14} -4-ヘプタデセン誘導体；

[0055]

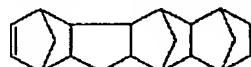
[Formula 26]

ヘプタシクロ [8. 7. 0.]^{2,9, 14,7, 11,17, 0,3,8, 0,12,16} -5-エイコセン



などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体；

ヘプタシクロ [8. 7. 0.]^{3,6, 10,17, 12,15, 0,2,7, 0,11,16} -4-エイコセン



ジメチル置換ヘプタシクロ [8. 7. 0.]^{3,6, 10,17, 12,15, 0,2,7, 0,11,16} -4-エイコセン

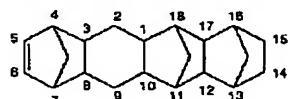


などのヘプタシクロ [8. 7. 0.]^{3,6, 10,17, 12,15, 0,2,7, 0,11,16} -4-エイコセン誘導体

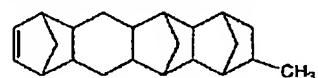
ヘプタシクロ [8. 8. 0.]^{2,9, 14,7, 11,18, 0,3,8, 0,12,17} -5-ヘンエイコセン



ヘプタシクロ [8. 8. 0.]^{4,7, 11,18, 13,16, 0,3,8, 0,12,17} -5-ヘンエイコセン



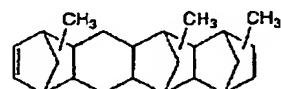
14-メチル-ヘプタシクロ [8. 8. 0.]^{4,7, 11,18, 13,16, 0,3,8, 0,12,17} -5-ヘンエイコセン



[0056]

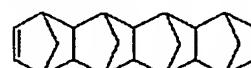
[Formula 27]

トリメチル置換ヘプタシクロ [8. 8. 0.]^{4,7, 11,18, 13,16, 0,3,8, 0,12,17} -5-ヘンエイコセン

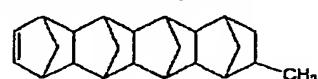


などのヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；

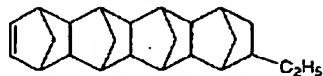
オクタシクロ [8. 8. 0.]^{2,9, 14,7, 11,18, 13,16, 0,3,8, 0,12,17} -5-ドコセン



14-メチルオクタシクロ [8. 8. 0.]^{2,9, 14,7, 11,18, 13,16, 0,3,8, 0,12,17} -5-ドコセン



14-エナルオクタシクロ [8.8.0.1¹⁴.1¹⁵.1¹⁶.1¹⁷.1¹⁸.1¹⁹.1²⁰.1²¹] -5-ドコセン



などのオクタシクロ [8.8.0.1².1⁴.1⁷.1¹¹.1⁶.1¹³.1⁶.0³.8.0¹².1⁷] -5-ドコセン誘導体；

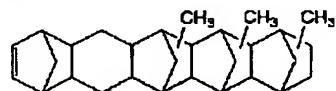
[0057]

[Formula 28]

ノナシクロ [10.9.1.1⁴.7.1¹³.20.1¹⁵.18.0².10.0³.8.0¹².21.0¹⁴.19] -5-ペンタコセン

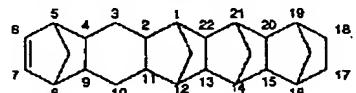


トリメチル置換ノナシクロ [10.9.1.1⁴.7.1¹³.20.1¹⁵.18.0².10.0³.8.0¹².21.0¹⁴.19] -5-ペンタコセン



などのノナシクロ [10.9.1.1⁴.7.1¹³.20.1¹⁶.18.0².10.0³.8.0¹².21.0¹⁴.19] -5-ペンタコセン誘導体；

ノナシクロ [10.10.1.1⁵.8.1¹⁴.2].1¹⁶.19.0².11.0⁴.9.0¹³.22.0¹⁵.20] -6-ヘキサコセン



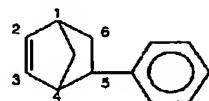
などのノナシクロ [10.10.1.1⁵.8.1¹⁴.21.1¹⁶.19.0².11.0⁴.9.0¹³.22.0¹⁵.20] -6-ヘキサコセン誘導体；

[0058]

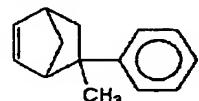
[Formula 29]

そしてさらには、

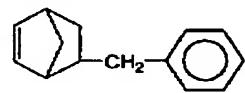
5-フェニル-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



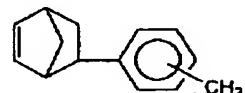
5-メチル-5-フェニル [2.2.1] ヘプト-2-エン



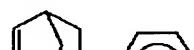
5-ベンジル-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン

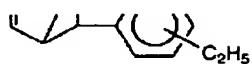


5-トリル-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン

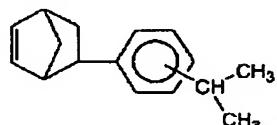


5-(エチルフェニル)-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン





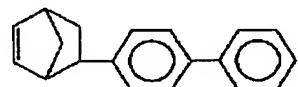
5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



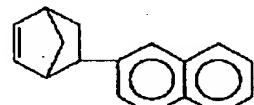
[0059]

[Formula 30]

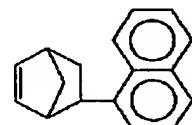
5-(ビフェニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



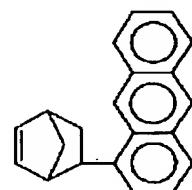
5-(β-ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-(α-ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



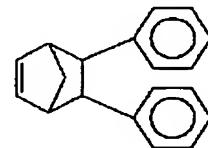
5-(アントラセニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



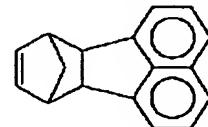
<TXF FR=0001 HE=010 WI=080 LX=1100 LY=0300> [0060]

[Formula 31]

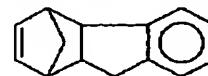
5,6-diphenyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene



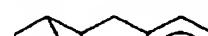
シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物



1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン



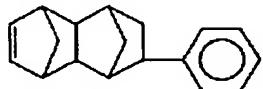
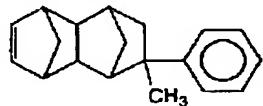
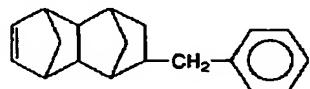
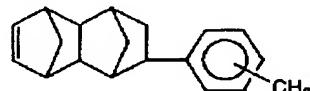
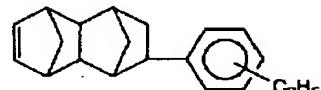
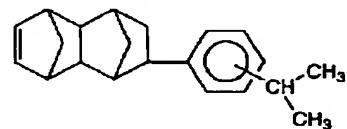
1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン





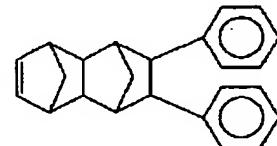
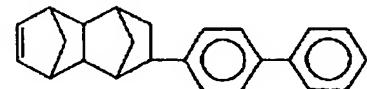
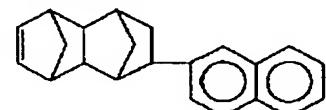
[0061]

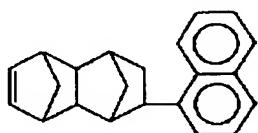
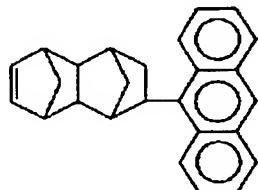
[Formula 32]

8-フェニル-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-メチル-8-フェニル-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-ベンジル-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-トリル-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-(エチルフェニル)-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

[0062]

[Formula 33]

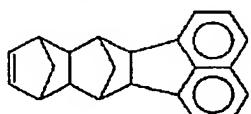
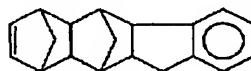
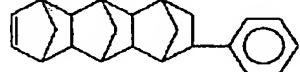
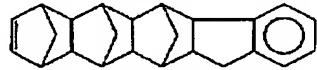
8,9-ジフェニル-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-(ビフェニル)-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-(β -ナフチル)-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン8-(α -ナフチル)-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

8-(アントラセニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

[0063]

[Formula 34]

(シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物) にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物

11,12-ベンゾ-ベンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン11,12-ベンゾ-ベンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン11-フェニル-ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-エイコセン

[0064] Cyclobutene, cyclopentene, a cyclohexene, 3-methyl cyclohexene, a cyclo heptene, cyclooctane, cyclodecene, cyclo dodecen, cyclo ray KOSEN, etc. 13, 6.110, 13.02, 7.09, and a 14]-4-heptadecene derivative are desirable. the inside of this -- a bicyclo [2.2.1]-2-heptene derivative and tetracyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, 10]-3-dodecen derivative, and hexa cyclo [-- 6. -- 6.1. -- Especially, a bicyclo [2.2.1]-2-heptene and tetracyclo [4.4.0.12, 5.17, and 10]-3-dodecen are desirable.

[0065] The annular olefin expressed with above general formulas (I) or (II(s)) can be manufactured by carrying out the Diels-Alder reaction of a cyclopentadiene and the olefins which have the structure of corresponding. Two or more sorts of configuration units originating in these general formulas (I), (II), or (III) the annular

olefin expressed may be included.

[0066] (Molecular weight distribution of an alpha olefin and an annular olefine copolymer) the molecular weight distribution (M_w/M_n) searched for with the gel permeation chromatography (GPC) of the alpha olefin and annular olefine copolymer concerning this invention -- usually -- $1.0 < (M_w/M_n) \leq 1.8$ -- desirable -- $1.0 < (M_w/M_n) \leq 1.7$ -- it is in the range of $1.0 < (M_w/M_n) \leq 1.6$ more preferably.

[0067] When (M_w/M_n) of an alpha olefin and an annular olefine copolymer is in above-mentioned within the limits, manufacture is easy and there is an inclination to excel in the homogeneity of presentation distribution. In addition, molecular weight distribution show the ratio (M_w/M_n) of the weight average molecular weight (M_w) measured by GPC, and number average molecular weight (M_n). In this invention, it asked by performing GPC measurement on the following conditions about the molecular weight of an alpha olefin and an annular olefine copolymer, and molecular weight distribution.

[0068]

Equipment: GPC Alliance2000 (Waters)

column: -- TSKgel GMH6-HT x 2+TSKgel GMH6-HTLx2 (total 30cmx 4 and TOSOH (CORP.)) detector: -- differential refractometer measurement solvent: --

o-dichlorobenzene measurement flow rate: -- 1 mL/min measurement

temperature: -- 140-degree-C sample injection rate: -- 500microL standard-

substance: -- mono dispersion polystyrene x16 (TOSOH CORP.)

(Molecular weight of an alpha olefin and an annular olefine copolymer)

the weight average molecular weight (M_w) calculated by GPC of the alpha olefin and annular olefine copolymer concerning this invention -- 1,000

$\leq M_w \leq 5,000,000$ -- desirable -- $3,000 \leq M_w \leq 3,000,000$ -- more -- desirable --

$5,000 \leq M_w \leq 2,000,000$ -- it is in the range of $5,000 \leq M_w \leq 1,000,000$ still

more preferably.

[0069] When the weight average molecular weight (M_w) of an alpha olefin and an annular olefine copolymer is in above-mentioned within the limits, there is an inclination to excel in reinforcement when it considers as a Plastic solid, and to excel in fabrication nature. M_w in this specification is a value at the time of measuring on the above-mentioned GPC conditions.

[0070] (Configuration unit of an alpha olefin and an annular olefine copolymer) the mole ratio (an alpha olefin / annular olefin) of the configuration unit (A) originating in the alpha olefin in the alpha olefin and annular olefine copolymer concerning this invention, and the configuration unit originating in an annular olefin -- 20 / 80 - 99/1 -- desirable -- the range of 30 / 70 - 90/10 -- more -- desirable -- the range of 40 / 60 - 80/20 -- it is the range of 50 / 50 - 70/30 still more preferably.

[0071] If the mole ratio of the configuration unit of the alpha olefin origin in an alpha olefin and an annular olefine copolymer and the configuration unit of the annular olefin origin is in above-mentioned within the limits, there is an inclination to excel in the optical property and mechanical characteristic which are the description of an alpha olefin and an annular olefine copolymer, a heat characteristic, etc., and manufacture is not difficult. In addition, the annular olefin content in a polymer can be for the annular olefin content by $^{13}C-NMR$ analysis

content in a polymer asks for the annular olefin content by IR or NMR analysis of a polymer, and the correlation type of Tg by DSC measurement beforehand, and is DSC measurement of a generation polymer. – The annular olefin content was computed using this correlation type from Tg.

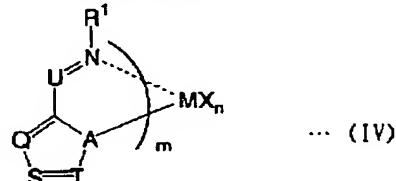
[0072] The alpha olefin and annular olefine copolymer concerning manufacture approach this invention of an alpha olefin and an annular olefine copolymer. The above-mentioned carbon atomic number The alpha olefin of the shape of a straight chain of 2~30, and the letter of branching, The annular olefin expressed with the annular olefin expressed with the above-mentioned account general formula (I), and a general formula (II), At least one sort of annular olefins chosen from the group which consists of an annular olefin expressed with a general formula (III) And for example, the transition-metals compound expressed with the (C) following general formula (IV), (D) (D-1) An organometallic compound, an organic (D-2) aluminum oxy compound, And (D-3) it can manufacture by copolymerizing under existence of the catalyst for olefin polymerization which consists of at least one sort of compounds chosen from the compound which reacts with a transition-metals compound (C) and forms an ion pair.

[0073] Each component which forms hereafter the catalyst for olefin polymerization used by this invention is explained.

((C) transition-metals compound) The transition-metals compound (C) used in this invention is expressed with the following general formula (IV).

[0074]

[Formula 35]



[0075] Among a formula, M shows the transition-metals atom (a lanthanoids is also contained in three groups) chosen from the 3~11th groups of a periodic table, is three to 9 group's (a lanthanoids is also contained in three groups) metal atom preferably, is a transition-metals atom more preferably chosen from three to 5 group, and nine groups, and is a transition-metals atom especially chosen from four groups or five groups preferably. Specifically it is a scandium, titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, a tantalum, cobalt, a rhodium, an yttrium, chromium, molybdenum, a tungsten, manganese, a rhenium, iron, a ruthenium, etc., is a scandium, titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, a tantalum, cobalt a rhodium, etc. preferably and is titanium, a zirconium, a hafnium, cobalt, a rhodium, vanadium, niobium, a tantalum etc. more preferably, and they are titanium, a zirconium and hafnium especially preferably.

[0076] In addition, although having configurated is shown, N....M does not have to be made general even if it has configurated in this invention. A shows a nitrogen atom or the Lynn atom, and is a nitrogen atom preferably. In addition, in this invention, although association with A and Metal M is generally shown, A-M is included, also when the pyrrole radical is considering eta association as Metal M (when A is nitrogen).

[0077] U is the carbon atom or the Lynn atom which shows the carbon atom (-

(R2) C=), nitrogen atom (- N=), or the Lynn atom (- P=) which has a substituent R2, and has a substituent R2 preferably, and is a carbon atom which has a substituent R2 still more preferably. Q is a carbon atom which shows the carbon atom (- (R3) C=), nitrogen atom (- N=), or the Lynn atom (- P=) which has a substituent R3, and has a substituent R3 preferably.

[0078] S is a carbon atom which shows the carbon atom (- (R4) C=), nitrogen atom (- N=), or the Lynn atom (- P=) which has a substituent R4, and has a substituent R4 preferably. T is a carbon atom which shows the carbon atom (- (R5) C=), nitrogen atom (- N=), or the Lynn atom (- P=) which has a substituent R5, and has a substituent R5 preferably. m -- the integer of 2-6 -- desirable -- the integer of 2-4 -- 2 is shown still more preferably.

[0079] Even if R1-R5 are mutually the same, they may differ from each other, and they show a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical at the time of the transition-metals atom with which M is chosen from the 3-5th groups of a periodic table, and the 7-11th groups.

[0080] At the time of the transition-metals atom with which M is chosen from the 6th group of a periodic table R1 A hydrogen atom, a halogen atom, an aliphatic hydrocarbon radical, an alicycle group hydrocarbon group, Heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical is shown. R2-R5 A hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical is shown.

[0081] A fluorine, chlorine, a bromine, and iodine are mentioned as a halogen atom. As a hydrocarbon group showing R1, specifically Methyl, ethyl, n-propyl, Isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, carbon atomic numbers, such as neopentyl one and n-hexyl, -- 1-30 -- desirable -- the alkyl group; vinyl of the shape of a straight chain of 1-20, and the letter of branching -- carbon atomic numbers, such as an allyl compound and isopropenyl, -- 2-30 -- desirable -- the alkenyl radical; ethynyl of the shape of a straight chain of 2-20, and the letter of branching -- a carbon atomic number, such as propargyl, -- 2-30 -- desirable -- aliphatic hydrocarbon radicals, such as an alkynyl group of the shape of a straight chain of 2-20, and the letter of branching, -- Cyclo propyl, cyclo butyl, cyclopentyl, cyclohexyl, Cycloheptyl one, cyclo octyl, cyclo nonyl, cyclodecyl, 2-methyl-cyclohexyl, carbon atomic numbers, such as 2-tert-butyl-cyclohexyl, norbornyl, and adamantyl, -- 3-30 -- desirable -- the cycloalkane radical; cyclopentadienyl of 3-20 -- Alicycle group hydrocarbon groups, such as an annular unsaturated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 5-30, such as indenyl and fluorenyl, Phenyl, benzyl, naphthyl, biphenylyl, terphenyl, phenan tolyl, carbon atomic numbers, such as anthryl, -- 6-30 -- aromatic hydrocarbon radicals, such as alkylation aryl groups, such as aryl group; tolyl of 6-20 iso-propenyl phenyl t-butylphenyl dimethylphenyl and 2-t-butylphenyl

o-20, iso propyl phenyl, o-butylophenyl, dimethylphenyl, and o-t-butylphenyl, are mentioned preferably.

[0082] a hydrogen atom permutes the above-mentioned hydrocarbon group with a halogen -- having -- **** -- as such a hydrocarbon group -- the carbon atomic numbers 1-30, such as trifluoromethyl, pentafluorophenyl, and chlorophenyl, -- the halogenated hydrocarbon radical of 1-20 is mentioned preferably. Moreover, the above-mentioned hydrocarbon group may be permuted by other hydrocarbon groups, and aryl group permutation alkyl groups, such as benzyl and cumyl, etc. are mentioned as such a hydrocarbon group, for example.

[0083] The above-mentioned hydrocarbon group further again A heterocyclic compound residue; alkoxy group, An aryloxy radical, an ester group, a ether group, an acyl group, a carboxyl group, Oxygen content radicals, such as a cull BONATO radical, a hydroxy group, a peroxy group, and a carboxylic anhydride radical; The amino group, An imino group, an amide group, an imide radical, a hydrazino radical, a hydrazono group, a nitro group, A nitroso group, a cyano group, an iso cyano group, a cyanic-acid ester group, an amidino group, Nitrogen content radicals, such as that from which a diazo group and the amino group became ammonium salt; A borane diyl radical, Boron content radicals, such as a borane TORIIRU radical and a JIBORANIRU radical; A sulphydryl group, A thioester radical, a dithio ester group, an alkylthio group, an aryl thio radical, A thioacyl radical, a thioether radical, a thiocyanate radical, an iso CHIAN acid ester group, A sulphone ester radical, a sulfonamide radical, a thio carboxyl group, a dithio carboxyl group, A sulfonic group, a sulfonyl group, a sulfinyl group, a sulfenyl radical, a sulfonate radical, Sulfur content radicals, such as a sulfinate group; you may permute by the Lynn content radicals, such as a phosphide radical, a phosphoryl group, a thio phosphoryl group, and a phosphato radical, the silicon content radical, the germanium content radical, or the tin content radical.

[0084] Thus, although the hydrocarbon group may be permuted by an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, the silicon content radical, the germanium content radical, the tin content radical, etc., it is desirable for the atomic group by which that radical is characterized not to couple substituents, such as an oxygen content radical, directly with N of a formula (I) in this case. among these -- especially -- the carbon atomic numbers 1-30 -- desirable -- the alkyl group; carbon atomic number of the shape of a straight chain of 1-20, and the letter of branching -- 3-30 -- desirable -- the cycloalkane radical; carbon atomic numbers 6-30 of 3-20 -- desirable -- aryl group [of 6-20]; -- these aryl groups -- a halogen atom -- the carbon atomic numbers 1-30 -- desirable -- the alkyl group of 1-20, and the carbon atomic numbers 1-30 -- desirable -- the alkoxy group of 1-20 -- the carbon atomic numbers 6-30 -- the aryl group of 6-20, the carbon atomic numbers 6-30, the permutation aryl group that 1-5 substituents, such as an aryloxy radical of 6-20, permuted preferably are preferably desirable.

[0085] Moreover, 3-30, and especially since an alpha olefin and not only annular olefin copolymerization activity but alpha olefin independent polymerization activity increases, the cycloalkane radical of 3-20 has preferably desirable carbon atomic numbers, such as cyclo propyl, cyclo butyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl one, cyclo octyl, cyclo nonyl, cyclo decyl, 2-methyl-

cyclohexyl, cycloheptyl one, cyclo octyl, cyclo nonyl, cyclo decyl, & mamyi cyclohexyl, 2-tert-butyl-cyclohexyl, norbornyl, and adamantly.

[0086] Specifically, the same thing as what was illustrated as a hydrocarbon group which shows the above R1 is mentioned as a hydrocarbon group showing R2-R5. Although such a hydrocarbon group may be permuted by an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, the silicon content radical, the germanium content radical, the tin content radical, etc., it is desirable for the atomic group by which that radical is characterized not to couple substituents, such as an oxygen content radical, directly with U, Q, S and T of a formula (I), and the carbon atom in A in this case.

[0087] among these -- especially -- the carbon atomic numbers 1-30 -- desirable -- the alkyl group; carbon atomic number of the shape of a straight chain of 1-20, and the letter of branching -- 3-30 -- desirable -- the cycloalkane radical; carbon atomic numbers 6-30 of 3-20 -- desirable -- aryl group [of 6-20]; -- these aryl groups -- a halogen atom -- the carbon atomic numbers 1-30 -- desirable -- the alkyl group of 1-20, and the carbon atomic numbers 1-30 -- desirable -- the alkoxy group of 1-20 -- the carbon atomic numbers 6-30 -- the aryl group of 6-20, the carbon atomic numbers 6-30, the permutation aryl group that 1-5 substituents, such as an aryloxy radical of 6-20, permuted preferably are preferably desirable.

[0088] R1-R5 can be connected mutually [two or more pieces] of these, and they can also form a ring. As such a ring, the radical by which the hydrogen atom on condensed ring radicals, such as the benzene ring, a naphthalene ring, an acenaphthene ring, and an indene ring, and said condensed ring radical was permuted by alkyl groups, such as methyl, ethyl, propyl, and butyl, for example is mentioned. Heterocyclic compound residue is an annular radical which contains 1-5 hetero atoms in a radical, and O, N, S, P, and B are mentioned as a hetero atom. as a ring -- for example, the monocycle of four to 7 membered-ring and many rings -- the monocycle and many rings of five to 6 membered-ring are mentioned preferably. concrete -- for example, such residue, such as residue of ** sulfur compounds, such as residue of oxygenated compounds, such as residue of nitrogen-containing compounds, such as a pyrrole, a pyridine, a pyrimidine, a quinoline, and triazine, a furan, and a pyran, and a thiophene, -- a carbon atomic number -- 1-30 -- the alkyl group of 1-20 and a carbon atomic number are preferably mentioned for 1-30, the radical that substituents, such as an alkoxy group of 1-20, permuted further preferably.

[0089] An oxygen content radical is a radical which contains 1-5 oxygen atoms in a radical, and the above-mentioned heterocycle compound residue is not contained. Moreover, the radical which these atoms and oxygen atoms couple directly is not contained in an oxygen content radical, either, including a nitrogen atom, a sulfur atom, the Lynn atom, a halogen atom, or a silicon atom. An alkoxy group, an aryloxy radical, an ester group, a ether group, an acyl group, a carboxyl group, a cull BONATO radical, a hydroxy group, a peroxy group, a carboxylic anhydride radical, etc. are mentioned, and an alkoxy group, an aryloxy radical, an acetoxy radical, a carbonyl group, a hydroxy group, etc. are specifically as an oxygen content radical desirable. In addition, when an oxygen content radical contains a carbon atom, it is desirable 1-30 and for a carbon atomic number to

contains a carbon atom, it is desirable 1–30, and for a carbon atomic number to be in the range of 1–20 preferably.

[0090] A nitrogen content radical is a radical which contains 1–5 nitrogen atoms in a radical, and the above-mentioned heterocycle compound residue is not contained. That from which the amino group, an imino group, an amide group, an imide radical, a hydrazino radical, a hydrazono group, a nitro group, a nitroso group, a cyano group, an iso cyano group, a cyanic-acid ester group, an amidino group, a diazo group, and the amino group became ammonium salt is specifically as a nitrogen content radical mentioned, and the amino group, an imino group, an amide group, an imide radical, a nitro group, and a cyano group are desirable. In addition, when a nitrogen content radical contains a carbon atom, it is desirable 1–30, and for a carbon atomic number to be in the range of 1–20 preferably.

[0091] A boron content radical is a radical which contains 1–5 boron atoms in a radical, and the above-mentioned heterocycle compound residue is not contained. Boron content radicals, such as a borane diyl radical, a borane TORIRU radical, and a JIBORANIRU radical, are mentioned, and 1–30, the BORIRU radical that 1–2 hydrocarbon groups of 1–20 permuted preferably, or the borate radical permuted 1–3 pieces specifically as a boron content radical has a desirable carbon atomic number. When two or more hydrocarbon groups have permuted, even if each hydrocarbon is the same, it may differ.

[0092] A sulfur content radical is a radical which contains 1–5 sulfur atoms in a radical, and the above-mentioned heterocycle compound residue is not contained. A sulphydryl group, a thioester radical, a dithio ester group, an alkylthio group, an aryl thio radical, a thioacyl radical, a thioether radical, a thiocyanate radical, an iso CHIAN acid ester group, a sulphone ester radical, a sulfonamide radical, a thio carboxyl group, a dithio carboxyl group, a sulfonic group, a sulfonyl group, a sulfinyl group, a sulfenyl radical, a sulfonate radical, a sulfinate group, etc. are mentioned, and a sulfonate radical, a sulfinate group, an alkylthio group, and an aryl thio radical are specifically as a sulfur content radical desirable. In addition, when a sulfur content radical contains a carbon atom, it is desirable 1–30, and for a carbon atomic number to be in the range of 1–20 preferably.

[0093] The Lynn content radical is a radical which contains the Lynn atom of 1–5 in a radical, and the above-mentioned heterocycle compound residue is not contained. A phosphino radical, a phosphoryl group, a phospho CHIOIRU radical, a phosphono radical, etc. are specifically as a Lynn content radical mentioned. A silicon content radical is a radical which contains the silicon atom of 1–5 in a radical, for example, siloxy radicals, such as silyl radicals, such as a hydrocarbon permutation silyl radical, and a hydrocarbon permutation siloxy radical, are mentioned. Specifically, methyl silyl, dimethylsilyl, trimethylsilyl, ethyl silyl, diethyl silyl, triethyl silyl, diphenyl methyl silyl, triphenyl silyl, dimethylphenyl silyl, dimethyl-t-butylsilyl, dimethyl (pentafluorophenyl) silyl, etc. are mentioned. In these, methyl silyl, dimethylsilyl, trimethylsilyl, ethyl silyl, diethyl silyl, triethyl silyl, dimethylphenyl silyl, triphenyl silyl, etc. are desirable. Trimethylsilyl, triethyl silyl, triphenyl silyl, and dimethylphenyl silyl are especially desirable. Specifically, trimethylsiloxy etc. is mentioned as a hydrocarbon permutation siloxy radical. In addition, when a silicon content radical contains a carbon atom, it is desirable 1–30, and for a carbon atomic number to be in the range of 1–20 preferably.

50, and for a carbon atomic number to be in the range of 1-20 preferably.

[0094] As a germanium content radical and a tin content radical, what permuted the silicon of said silicon content radical by germanium and tin is mentioned. In addition, as for the above, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a sulfur content radical, a boron content radical, and the Lynn content radical, it is desirable that the atomic group by which the radical is characterized is the radical which is coupled directly with N of a formula (IV) and the carbon atom in U, Q, S, T, and A.

[0095] Next, the example of R1-R5 which were explained above is explained more concretely. As an alkoxy group, among oxygen content radicals, methoxy and ethoxy **n-propoxy, Isopropoxy, n-butoxy, iso butoxy, tert-butoxy, etc. as an aryloxy radical Phenoxy, 2, 6-dimethyl phenoxy, 2 and 4, 6-trimethyl phenoxy, etc. as an acyl group The formyl, acetyl, benzoyl, p-chloro benzoyl, p-methoxy BENSOIRU, etc. are preferably illustrated for acetyloxy, benzyloxy one, methoxycarbonyl, phenoxy carbonyl, p-chloro phenoxy carbonyl, etc. as an ester group.

[0096] As an amide group, an acetamide, N-methyl acetamide, N-methyl benzamide, etc. among nitrogen content radicals as an amino group Methylamino, dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, Alkylamino radicals, such as dibutylamino and dicyclohexylamino; Phenylamino, An arylamino radical or alkyl arylamino radicals, such as diphenylamino, ditolylamino, dinaphthylamino, and methylphenylamino, etc. as an imide radical Aceto imide, bends imide, etc. are preferably illustrated for methylimino, ethylimino, propyl imino ** butyl imino ** phenylimino, etc. as an imino group.

[0097] As an alkylthio group, among sulfur content radicals A methylthio, ethyl thio, etc. as an aryl thio radical Phenylthio, methyl phenylthio, NARUCHIRUCHIO, etc. as a thioester radical Acetyl thio, benzoyl thio, methylthio carbonyl, phenylthio carbonyl, etc. as a sulphone ester radical Sulfonic-acid methyl, sulfonic-acid ethyl, sulfonic-acid phenyl, etc. are preferably mentioned for a phenyl sulfonamide, N-methyl sulfonamide, N-methyl-p-toluenesulfonamide, etc. as a sulfonamide radical.

[0098] As a sulfonate radical, methyl sulfonate, trifluoromethane sulfonate, Phenyl sulfonate, benzyl sulfonate, p-toluene sulfonate, Trimethyl benzene sulfonate, TORISO butylbenzene sulfonate, p-chlorobenzene sulfonate, pentafluoro benzene sulfonate, etc. As a sulfinate group, methyl sulfinate, phenyl sulfinate, benzyl SURUFNETO, p-toluenesulfonate, trimethyl benzene sulfinate, pentafluoro benzene sulfinate, etc. are mentioned.

[0099] As a phosphino radical, as a phosphoryl group, dimethylphosphino, diphenylphospino, etc. are mentioned, the methyl phosphoryl, the isopropyl phosphoryl, the phenyl phosphoryl, etc. are mentioned, methyl phospho CHIOIRU, isopropyl phospho CHIOIRU, phenyl phospho CHIOIRU, etc. are mentioned, and phosphoric ester radicals, such as phosphoric-acid dimethyl, phosphoric-acid diisopropyl, and phosphoric-acid diphenyl, a phosphoric-acid radical, etc. are mentioned as a phosphono radical as a phospho CHIOIRU radical among the Lynn content radicals.

[0100] in addition, at the time of the transition-metals atom with which M is chosen from the 3-5th groups of a periodic table, and the 7-11th groups, R1-R5
 Δ hydrogen atom Δ halogen atom Δ hydrocarbon group heterocyclic compound

a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, At the time of the transition-metals atom with which it is a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical, and M is chosen from the 6th group of a periodic table R1 A hydrogen atom, a halogen atom, an aliphatic hydrocarbon radical, an alicycle group hydrocarbon group, Heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, It is a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical, and R2-R5 are a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical.

[0101] furthermore, at the time of the transition-metals atom with which M is chosen from the 3-5th groups of a periodic table, and the 7-11th groups, R1-R5 A hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, At the time of the transition-metals atom with which it is desirable that they are especially a nitrogen content radical, a sulfur content radical, and a silicon content radical with an atom, and M is chosen from the 6th group of a periodic table R1 A hydrogen atom, a halogen atom, an aliphatic hydrocarbon radical, an alicycle group hydrocarbon group, It is desirable that it is heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a sulfur content radical, and a silicon content radical, and R2-R5 are especially a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a sulfur content radical, and a silicon content radical.

[0102] As for especially R5, it is desirable that they are a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, a hydrocarbon permutation silyl radical, a hydrocarbon permutation siloxy radical, an alkoxy group, an alkylthio group, an aryloxy radical, an aryl thio radical, an acyl group, an ester group, a thioester radical, an amide group, the amino group, an imide radical, an imino group, a sulphone ester radical, a sulfonamide radical, a cyano group, a nitro group, or a hydroxy group, and it is desirable that they are a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, and a hydrocarbon permutation silyl radical further in respect of activity.

[0103] As a hydrocarbon group desirable as R5, methyl, ethyl, n-propyl, Isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, carbon atomic numbers, such as neopentyl one and n-hexyl, -- 1-30 -- desirable -- the alkyl group; cyclo propyl of the shape of a straight chain of 1-20, and the letter of branching -- carbon atomic numbers, such as cyclo butyl, cyclopentyl, cyclohexyl, and adamantyl, -- 3-30 -- desirable -- the cycloalkane radical; phenyl of 3-20 -- carbon atomic numbers, such as benzyl, naphthyl, biphenylyl, and TORIFENIRIRU, -- 6-30 -- desirable -- aryl group [of 6-20]; -- and these radicals -- a carbon atomic number -- 1-30 -- desirable -- the alkyl group of 1-20, or an alkoxy group -- a carbon atomic number -- 1-30 -- the alkyl halide radical of 1-20 and a carbon atomic number are preferably mentioned for 6-30, the radical that substituents, such as the aryl group of 6-20 or an aryloxy radical, a halogen, a cyano group, a nitro group, and a hydroxy group permuted further preferably,

cyan group, a muo group, and a hydroxy group, permuted further preferably.

[0104] As a hydrocarbon permutation silyl radical desirable as R5, methyl silyl, dimethylsilyl, trimethylsilyl, ethyl silyl, diethyl silyl, triethyl silyl, diphenyl methyl silyl, triphenyl silyl, dimethylphenyl silyl, dimethyl-t-butylsilyl, dimethyl (pentafluorophenyl) silyl, etc. are mentioned. Trimethylsilyl, triethyl phenyl silyl, diphenyl methyl silyl, iso phenyl silyl, dimethylphenyl silyl, dimethyl-t-butylsilyl, dimethyl (pentafluorophenyl) silyl, etc. are mentioned especially preferably.

[0105] R1-R5 may form the hydrocarbon ring in which 2 or more of radicals of these and the radical which adjoins preferably connect with mutually, and contains different atoms, such as a fat ring, a ring, or a nitrogen atom, and these rings may have the substituent further. Moreover, a joint radical or single bond may be formed by one of 1 of R1-R5 which are contained in any one ligand radicals, and R1-R5 which are contained in other ligands radicals, and even if R1 comrades, R2 comrades, R3 comrades, R4 comrades, and R5 comrades are mutually the same, they may differ.

[0106] the number with which n fills the valence of M -- it is -- concrete -- 0-5 -- desirable -- 1-4 -- it is the integer of 1-3 more preferably. X shows a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, an oxygen content radical, a sulfur content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, an aluminum content radical, the Lynn content radical, a halogen content radical, heterocyclic compound residue, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical. In addition, when n is two or more, even if mutually the same, you may differ.

[0107] A fluorine, chlorine, a bromine, and iodine are mentioned as a halogen atom. As a hydrocarbon group, what was illustrated by said R1-R5, and the same thing are mentioned. Specifically Methyl; ethyl, propyl, butyl, hexyl, octyl, Alkyl groups, such as nonyl, dodecyl, and eye KOSHIRU; Cyclopentyl, Carbon atomic numbers, such as cyclohexyl, norbornyl, and adamantyl, the cycloalkyl radical; vinyl of 3-30, Alkenyl radicals, such as propenyl and cyclohexenyl; Benzyl, phenylethyl, Arylated alkyl radicals, such as phenylpropyl; aryl groups, such as phenyl, tolyl, dimethylphenyl, trimethyl phenyl, ethyl phenyl, propyl phenyl, biphenyl, naphthyl, methyl naphthyl, anthryl, and phenan tolyl, etc. are mentioned. Moreover, halogenated hydrocarbon and the radical which at least one hydrogen of the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-20 permuted by the halogen are also specifically contained in these hydrocarbon groups.

[0108] The thing of 1-20 has [among these] a desirable carbon atomic number. As an oxygen content radical, what was illustrated by said R1-R5, the same thing, etc. are mentioned, and, specifically, aryl alkoxy group; acetoxy radical; carbonyl groups, such as aryloxy radical; phenyl methoxies, such as alkoxy group; phenoxies, such as hydroxy group; methoxy and ethoxy ** propoxy and butoxy one, methylphenoxy, dimethyl phenoxy, and naphthoxy one, and phenylethoxy, etc. are mentioned.

[0109] As a sulfur content radical, what was illustrated by said R1-R5, the same thing, etc. are mentioned. Specifically Methyl sulfonate, trifluoromethane sulfonate, phenyl sulfonate, Benzyl sulfonate, p-toluene sulfonate, trimethyl benzene sulfonate, TORIISO butylbenzene sulfonate, p-chlorobenzene sulfonate, Sulfonate radicals, such as pentafluoro benzene sulfonate. Methyl sulfinate

Sulfinate radicals, such as perfluoro benzene sulfinate, methyl sulfinate, Sulfinate group; alkylthio groups, such as phenyl sulfinate, benzyl SURUFINETO, p-toluenesulfonate, trimethyl benzene sulfinate, and pentafluoro benzene sulfinate; an aryl thio radical etc. is mentioned.

[0110] As a nitrogen content radical, what was illustrated by said R1-R5, the same thing, etc. are mentioned, and, specifically, an arylamino radical or alkyl arylamino radicals, such as alkylamino radical; phenylamino, such as amino-group; methylamino, dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, dibutylamino, and dicyclohexylamino, diphenylamino, ditolylamino, dinaphthylamino, and methylphenylamino, etc. are mentioned.

[0111] Specifically, BR4 (R shows an aryl group, a halogen atom, etc. which may have hydrogen, an alkyl group, and a substituent.) etc. is mentioned as a boron content radical. Specifically, AIR4 (R shows an aryl group, a halogen atom, etc. which may have hydrogen, an alkyl group, and a substituent.) etc. is mentioned as an aluminum content radical. Specifically, phosphite radical (phosphide radical); phosphonic acid radical; phosphinic acid radicals, such as thoria reel phosphine radical; methyl phosphite, such as trialkylphosphine radical; triphenyl phosphine, such as a trimethyl phosphine, tributyl phosphine, and tri-cyclohexyl phosphine, and a tritolyl phosphine, ethylphosphite, and phenyl phosphite, etc. are mentioned as a Lynn content radical.

[0112] Specifically, iodine content radicals, such as chlorine content radicals, such as fluorine content radicals, such as PF6 and BF4, and ClO4, SbCl6, and IO4, etc. are mentioned as a halogen content radical. As heterocyclic compound residue, what was illustrated by said R1-R5, the same thing, etc. are mentioned. What was illustrated by said R1-R5, and the same thing are specifically mentioned as a silicon content radical. Specifically Phenyl silyl, diphenyl silyl, trimethylsilyl, triethyl silyl, TORIPURO pill silyl, tricyclohexyl silyl, triphenyl silyl, Methyl diphenyl silyl, tritolyl silyl, hydrocarbon permutation silyl radical [, such as trinaphthyl silyl,]; -- hydrocarbon permutation silyl ether group [, such as the trimethylsilyl ether,]; -- silicon permutation alkyl group [, such as trimethylsilylmethyl,]; -- silicon permutation aryl groups, such as trimethylsilyl phenyl, etc. are mentioned.

[0113] As a germanium content radical, what was illustrated by said R1-R5, and the same thing are mentioned, and, specifically, the radical which permuted the silicon of said silicon content radical by germanium is mentioned. As a tin content radical, what was illustrated by said R1-R5, and the same thing are mentioned, and, specifically, the radical which permuted the silicon of said silicon content radical by tin is mentioned.

[0114] In addition, when n is two or more, it may join together mutually and two or more radicals which may differ even if two or more radicals shown by X are mutually the same, and are shown by X may form a ring. As X, a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, an oxygen content radical, and a nitrogen content radical are desirable, and a hydrogen atom, a halogen atom, and a hydrocarbon group are more desirable. Although the concrete example of a transition-metals compound expressed with the above-mentioned general formula (IV) below is shown, it is not limited to these.

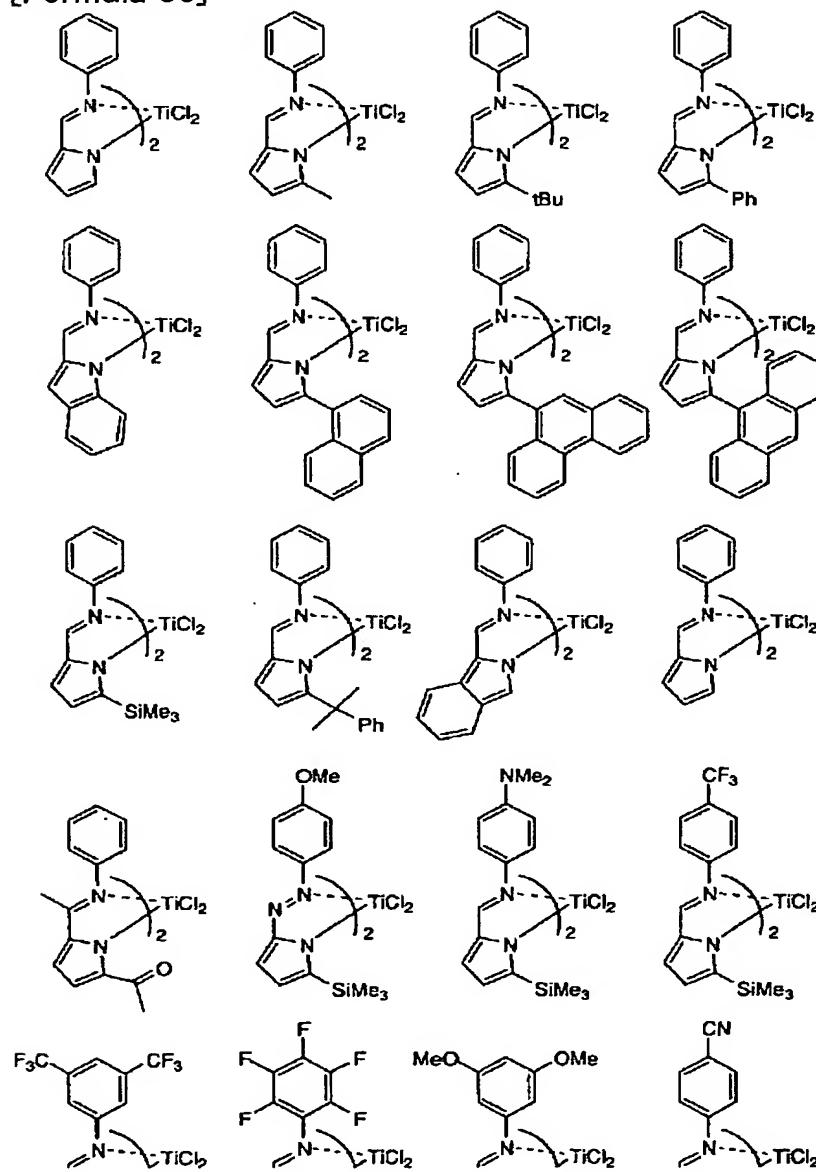
[0115] In addition, in the following example, M is a transition-metals atom, for example shows Sc (III) Ti (III) Ti (IV) Zr (III) and Zr (IV) UF (VI) V (V) Ni (V)

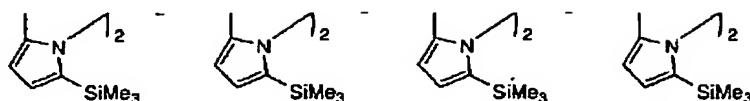
example, shows Cr (III), Cr (IV), Cr (V) and Cr (VI), Ti (IV), Ta (V), Co (II), Co (III) and Rh (II), and Rh (III) and Rh (IV). Especially in these, Ti (IV), Zr (IV), and Hf (IV) are desirable.

[0116] X shows alkyl groups, such as Cl and Br, or methyl. Moreover, when there is two or more X, even if these are the same, they may differ. n is determined by the valence of Metal M. For example, when two sorts of mono-anion kinds have combined with the metal, at divalent metal, it is set to n= 1 in n= 0 and trivalent metal, and is set n= 3 with n= 2 and a pentavalent metal by the quadrivalent metal. For example, when a metal is Ti (IV), it is n= 2, and in the case of Zr (IV), it is n= 2, and, in Hf (IV), is n= 2.

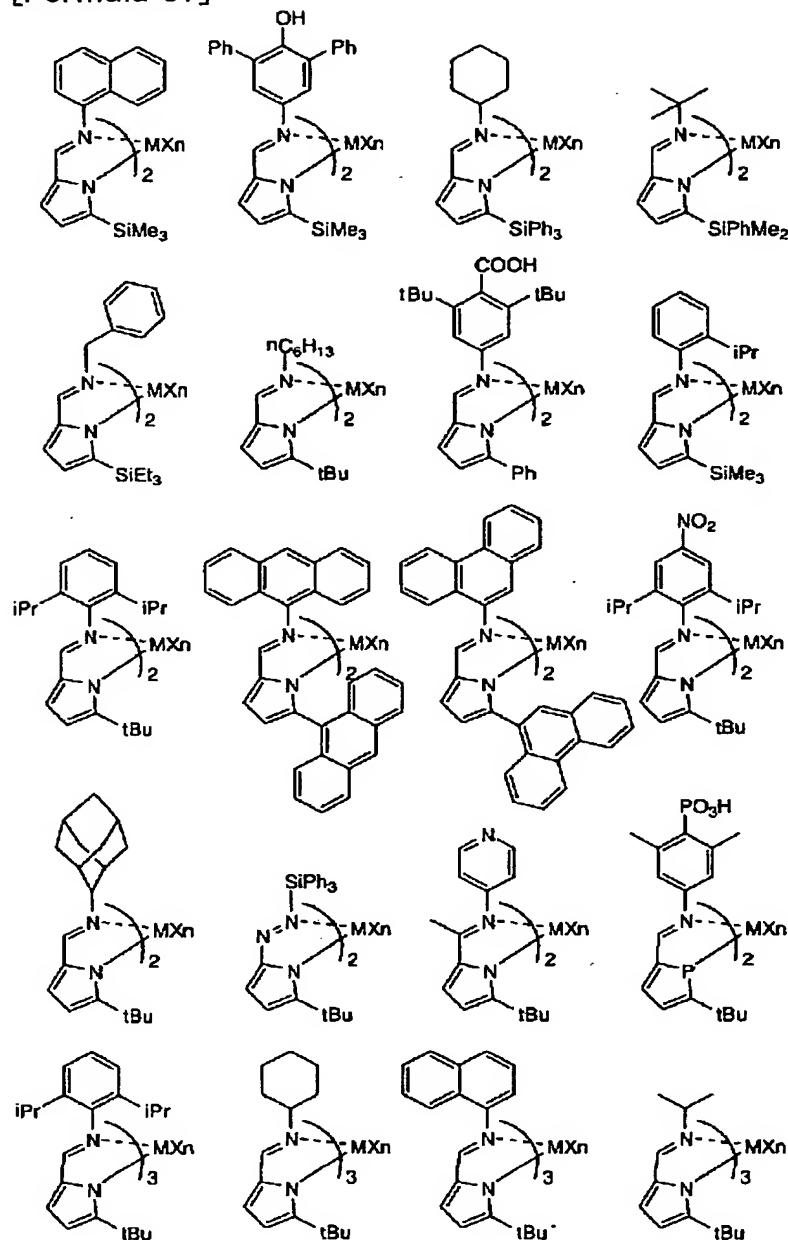
[0117]

[Formula 36]

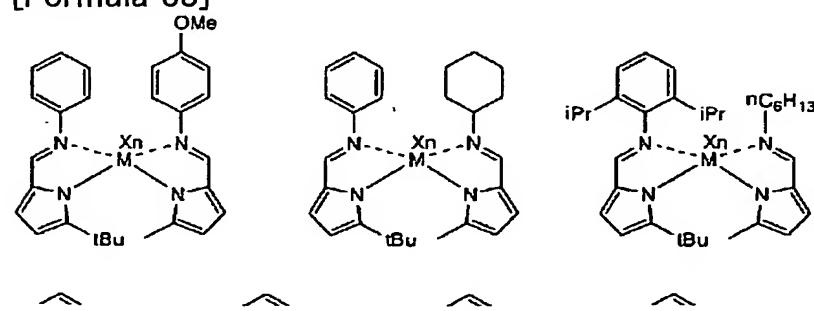


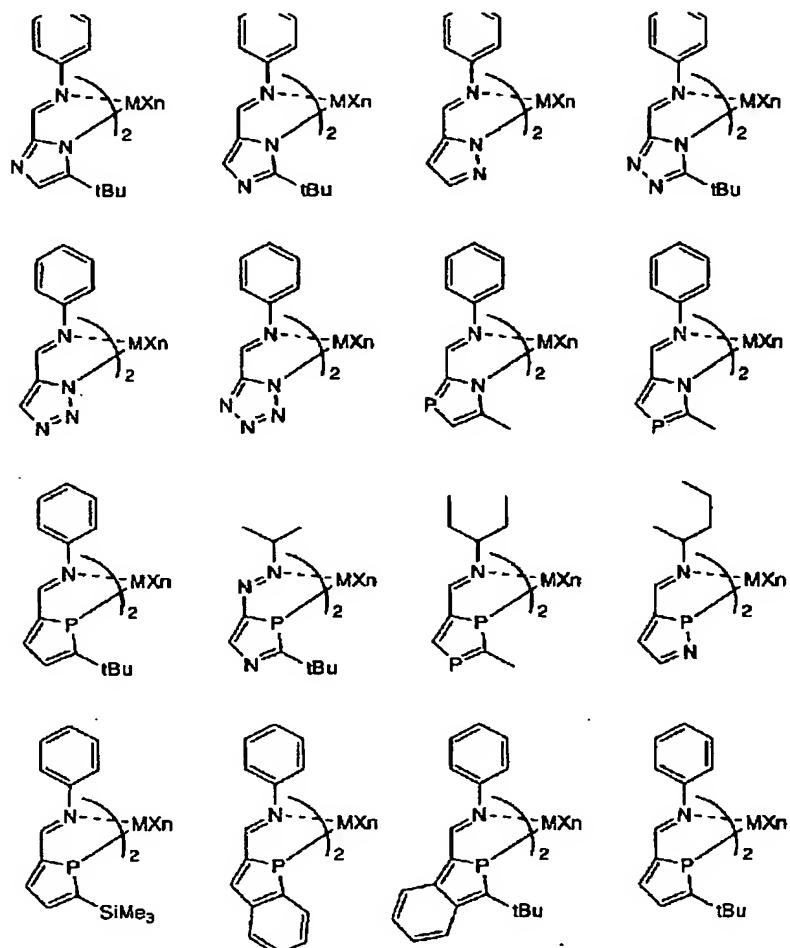


[0118]
[Formula 37]

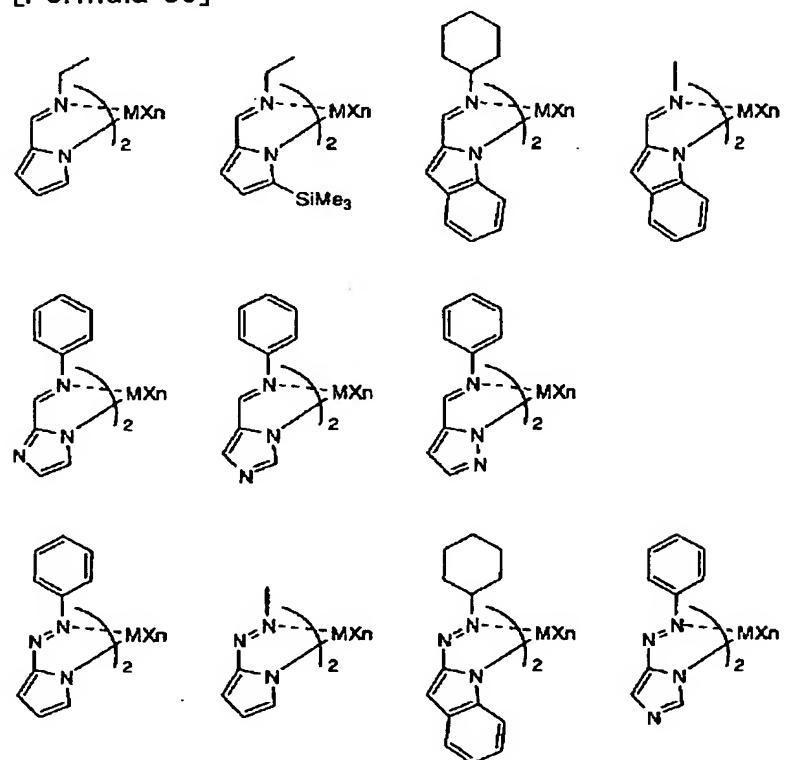


[0119]
[Formula 38]

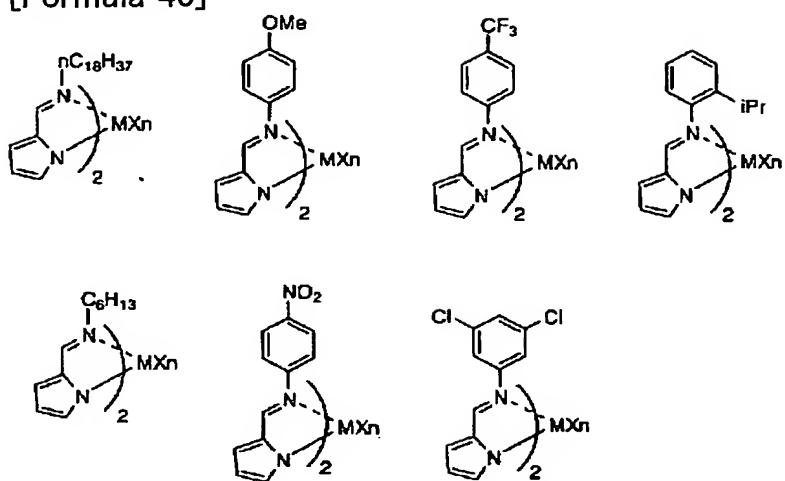




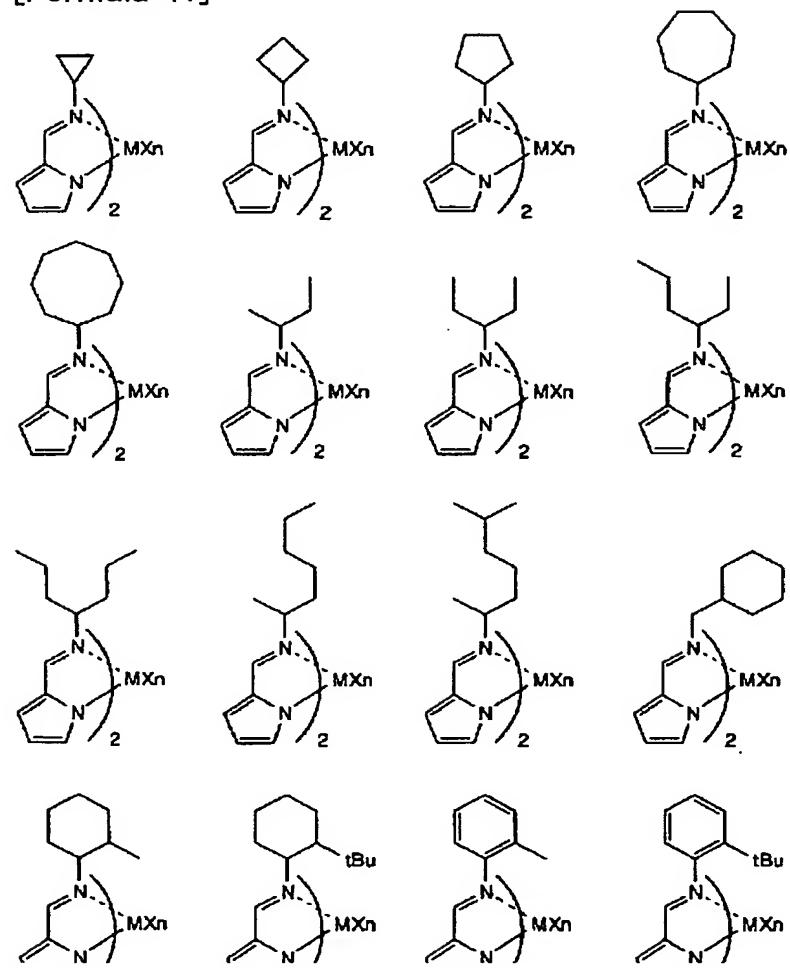
[0120]
[Formula 39]

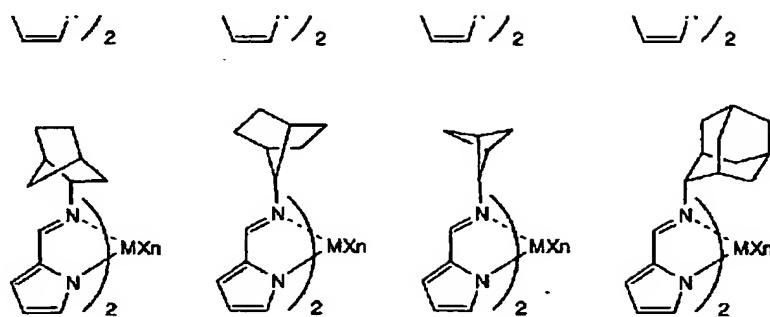


[0121]
[Formula 40]



[0122]
[Formula 41]

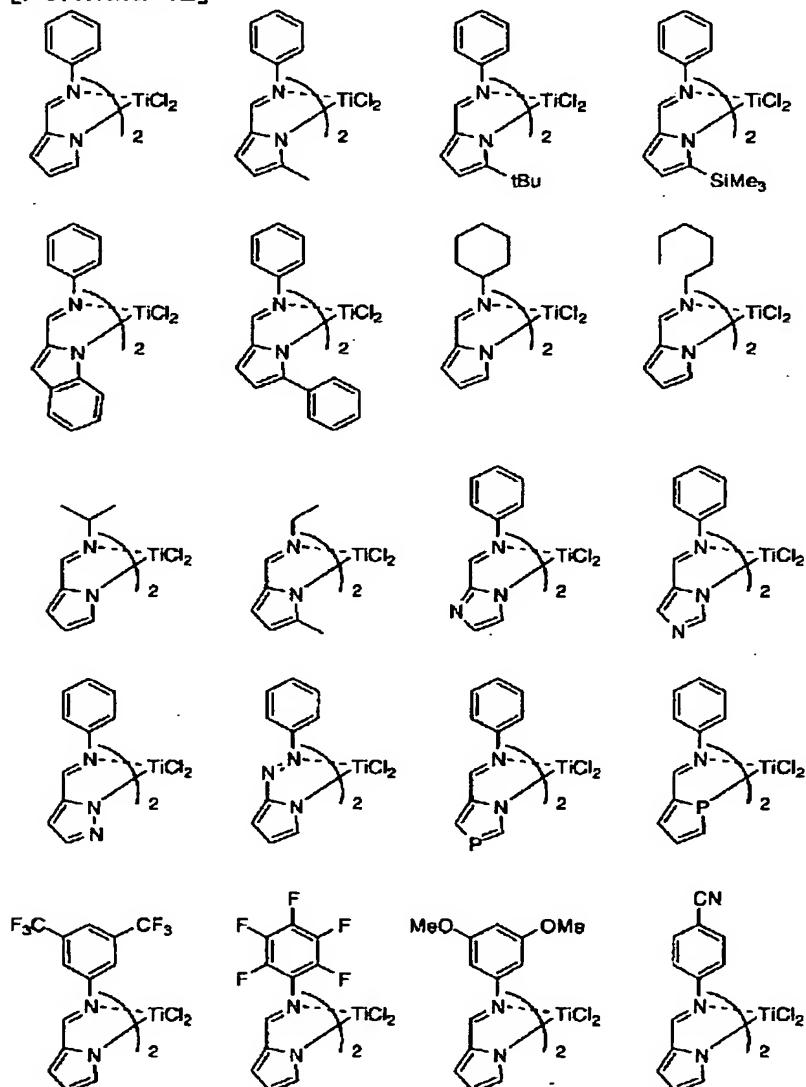




[0123] What transposed titanium to the hafnium or the zirconium in the following titanium compounds and these compounds as a more concrete compound as a transition-metals compound expressed with such an above-mentioned general formula (IV) can be illustrated.

[0124]

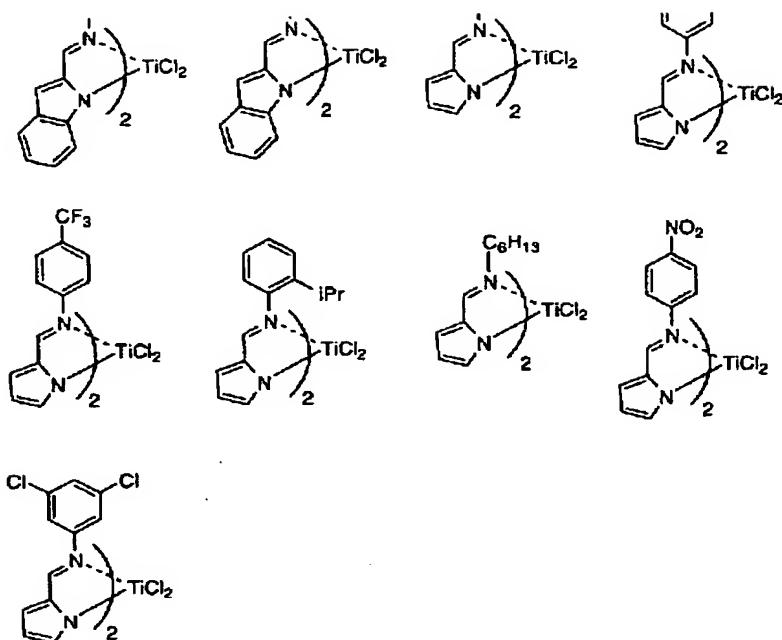
[Formula 42]



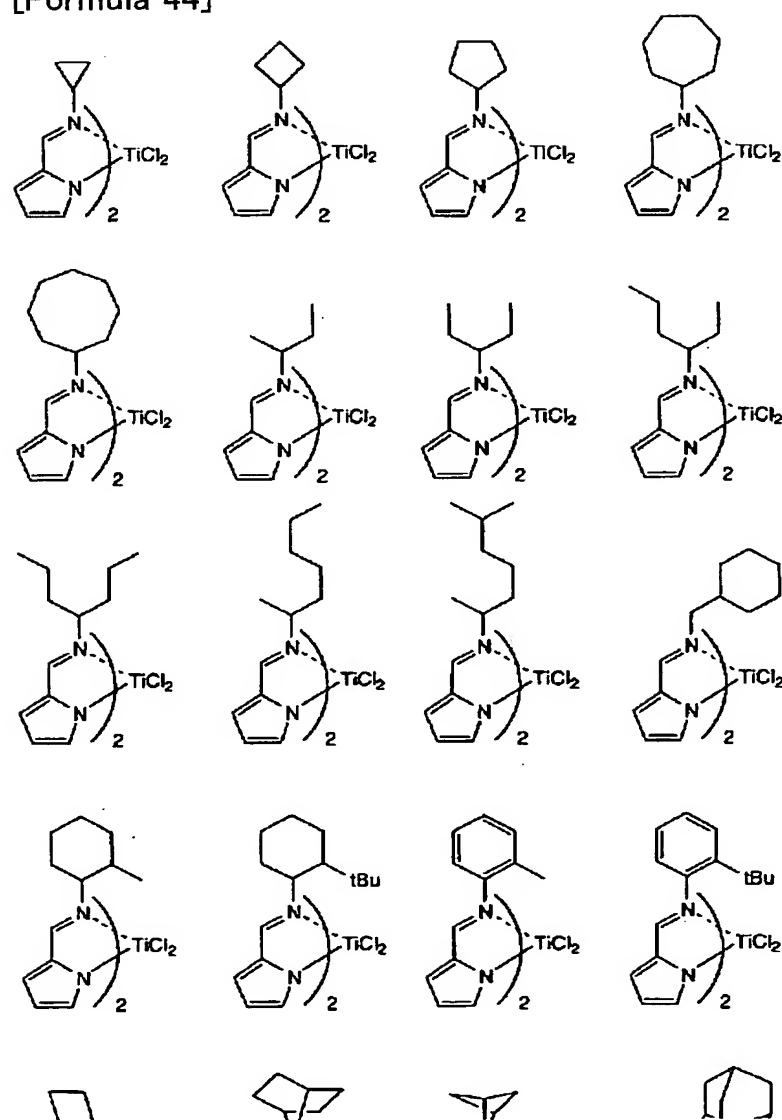
[0125]

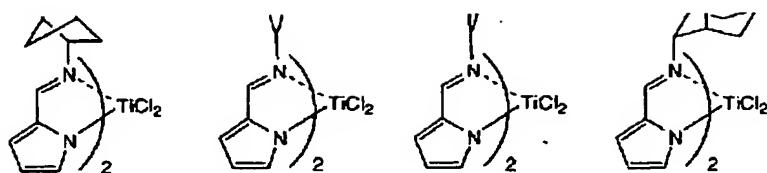
[Formula 43]





[0126]
[Formula 44]

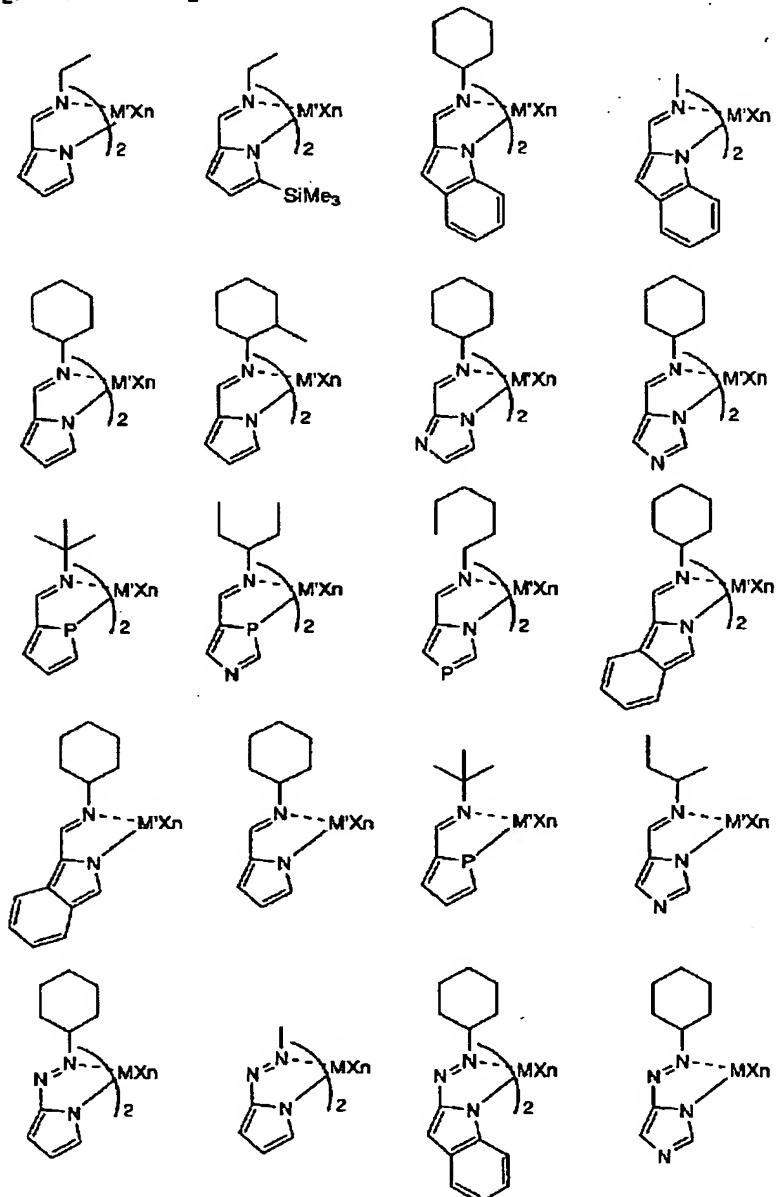




[0127] Moreover, although it is expressed with the above-mentioned general formula (IV) and the example of a compound in which M is transition-metals atom M' of the 6th group of a periodic table is shown below, it is not limited to these.

[0128]

[Formula 45]

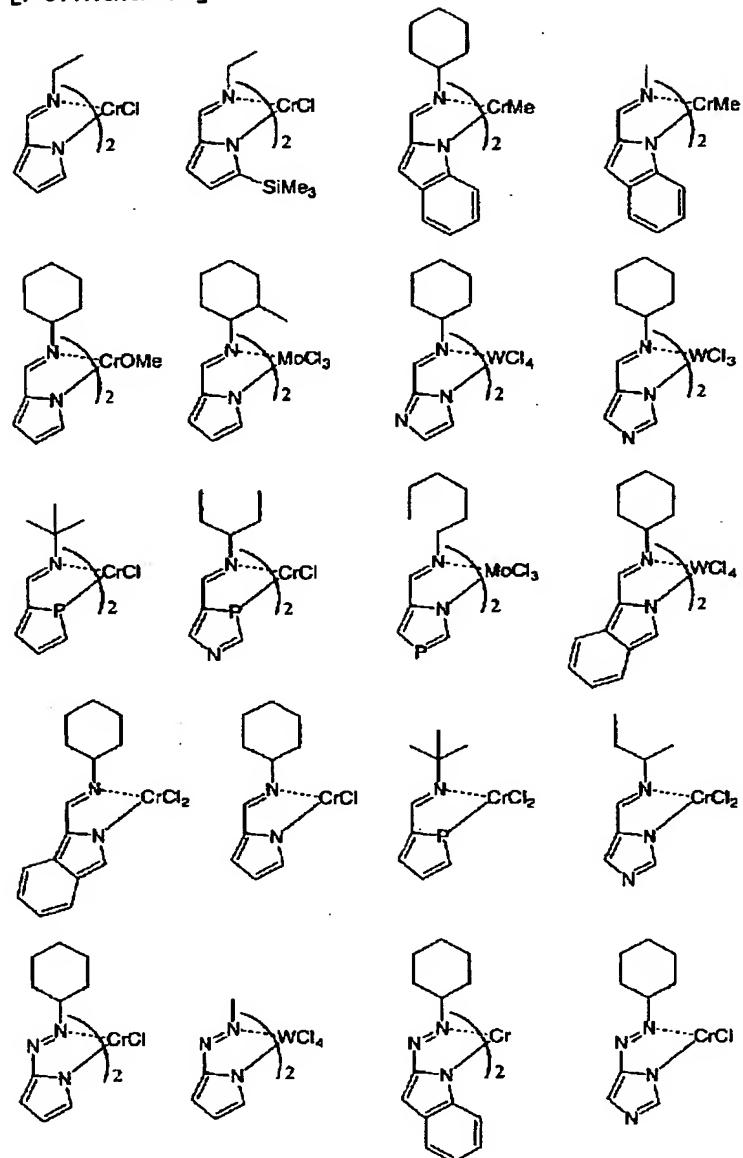


[0129] Although it is expressed with such an above-mentioned general formula (IV) and the example of a transition-metals compound in which M is the 6th group's transition-metals atom is shown below, it is not limited to these.

[0130]

[Formula 46]

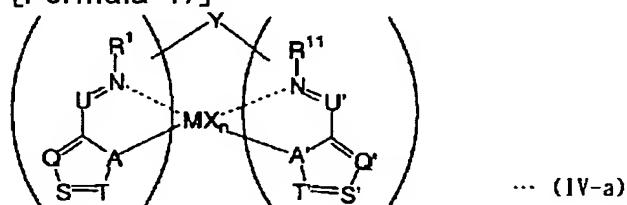
LI FORMULA 47



[0131] In addition, during the above-mentioned instantiation, in an ethyl group and iPr, i-propyl group and tBu show tert-butyl and, as for Me, Ph shows [a methyl group and Et] a phenyl group. In the transition-metals compound expressed with the above-mentioned general formula (IV), m is 2 and there is a compound expressed with the following general formula (IV-a), for example as a compound which forms a joint radical or single bond by one of 1 of R1-R5 which are contained in the ligand of 1 radicals, and R1-R5 which are contained in other ligands radicals.

[0132]

[Formula 47]



[0133] M, A, Q, S, T, U, R1-R5, and X are synonymous with M, A, Q, S, T, U, R1-R5, and X in the above-mentioned general formula (IV) respectively among a formula (IV-a), and A' is synonymous with A. U' is the carbon atom or the Lynn atom which shows the carbon atom (-(R12) C=), nitrogen atom (-N=), or the Lynn atom (-P=) which has a substituent R12, and has a substituent R12 preferably, and is a carbon atom which has a substituent R12 still more preferably.

[0134] Q' is a carbon atom which shows the carbon atom (-(R13) C=), nitrogen atom (- N=), or the Lynn atom (- P=) which has a substituent R13, and has a substituent R13 preferably. S' is a carbon atom which shows the carbon atom (-(R14) C=), nitrogen atom (- N=), or the Lynn atom (- P=) which has a substituent R14, and has a substituent R14 preferably. T' is a carbon atom which shows the carbon atom (-(R15) C=), nitrogen atom (- N=), or the Lynn atom (- P=) which has a substituent R15, and has a substituent R15 preferably.

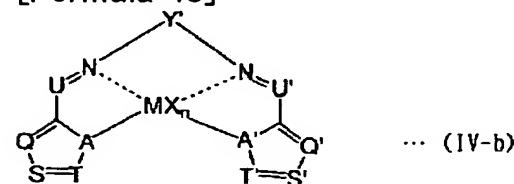
[0135] You may differ, even if R11-R15 are mutually the same, and R11 is synonymous with R1, and R12-R15 are synonymous with R2-R5. Moreover, you may differ, even if R1-R5, and R11-R15 are mutually the same, and 2 or more of R1-R5, and R11-R15 radicals and the radical which adjoins preferably may form the hydrocarbon ring which connects mutually and contains different atoms, such as an aliphatic series ring, an aromatic series ring, or a nitrogen atom.

[0136] Y is the joint radical or single bond formed by at least one radical chosen from R1-R5, and at least one radical chosen from R11-R15. As a joint radical shown by Y, oxygen, sulfur, carbon, nitrogen, Lynn, silicon, The radical containing at least one sort of atoms chosen from a selenium, tin, boron, etc. is mentioned. Specifically Chalcogen atom content radical; -NH(s)[, such as -O-, -S-, and -Se-,]-, - Nitrogen, such as N(CH₃)₂-, -PH-, and -P(CH₃)₂-, or Lynn atom content radical; -CH₂-, Carbon atomic numbers, such as CH₂-CH₂- and -C(CH₃)₂-, - The hydrocarbon-group; benzene of 1-20, as for carbon atomic numbers, such as naphthalene and an anthracene, 6-20 are annular -- an unsaturated hydrocarbon residue; pyridine -- The carbon atomic number containing hetero atoms, such as a quinoline, a thiophene, and a furan, heterocyclic compound residue; -SiH₂- of 3-20, - Boron atom content radicals, such as tin atom content radical; -BHs[, such as silicon atom content radicals such as Si(CH₃)₂-, -SnH₂-, and -Sn(CH₃)₂-,]-, -B(CH₃)-, and -BF-, etc. are mentioned.

[0137] Moreover, as a transition-metals compound which forms a joint radical or single bond by R1 and R11 among the compounds expressed with a general formula (IV-a), there is a transition-metals compound expressed with the following general formula (IV-b).

[0138]

[Formula 48]



[0139] M, A, Q, S, T, U, R2-R5, and X among a formula (IV-b) respectively -- the above -- a general formula -- (IV) -- inside -- M -- A -- Q -- S -- T -- U -- R -- two - R -- five -- and -- X -- synonymous -- A -- ' -- Q -- ' -- S -- ' -- T -- ' -- U -- ' -- and -- R -- 12 - R -- 15 -- respectively -- a general formula (IV-a) -- inside -- A -- ' -- Q -- ' -- S -- ' -- T -- ' -- U -- ' -- and -- R -- 12 - R -- 15 -- being synonymous . You may differ, even if R2-R5, and R12-R15 are mutually the same, and 2 or more of R2-R5, and R12-R15 radicals and the radical which adjoins preferably may form the hydrocarbon ring which connects mutually and contains different atoms, such as an aliphatic series ring, an aromatic series ring, or a nitrogen atom.

[0140] a general formula (IV-b) -- setting -- R4 or R14 -- at least -- on the other hand -- especially, it is desirable that both are a halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical. n is a number which fills the valence of M.

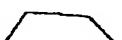
[0141] Especially as X, the hydrocarbon group or sulfonate radical of 1-20 has a halogen atom and a desirable carbon atomic number. When n is two or more, the ring which two or more X connects mutually and forms may be an aromatic series ring, or may be an aliphatic series ring. Although Y' is synonymous with Y in the above-mentioned general formula (IV-a), when it is a hydrocarbon group, it is a radical which consists of three or more carbon atoms. As for these joint radical Y', a principal chain has preferably the structure which consisted of four or more pieces [ten or less] preferably especially four or more pieces [20 or less] three or more atoms. In addition, these joint radicals may have the substituent.

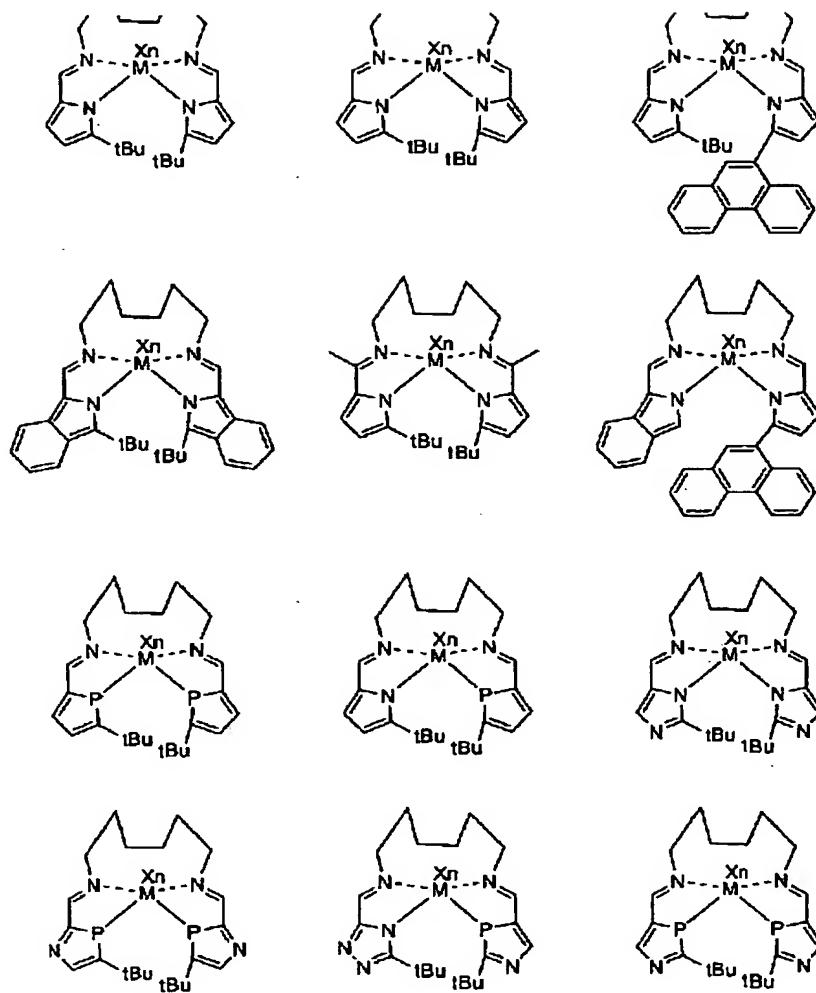
[0142] As a divalent joint radical (Y'), specifically Chalcogen atom; -NH(s)[, such as -O-, -S-, and -Se-,]-, - Nitrogen, such as N(CH₃)-, -PH-, and -P(CH₃)-, or Lynn atom content radical; -SiH₂-, - Silicon atom content radicals, such as Si(CH₃)₂-; boron atom content radicals, such as tin atom content radical; -BHs[, such as -SnH₂- and -Sn(CH₃)₂-,]-, -B(CH₃)-, and -BF-, etc. are mentioned. As a hydrocarbon group, carbon atomic numbers, such as -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, and -(CH₂)₆-, the saturated hydrocarbon radical of 3-20, Cycloalkane radicals, such as a cyclohexylidene radical and a cyclo hexylene radical, A part of these saturated hydrocarbon radicals 1-10 hydrocarbon groups, a fluorine, Halogens, such as chlorine and a bromine, oxygen, sulfur, nitrogen, Lynn, silicon, a selenium. The radical permuted with hetero atoms, such as tin and boron, benzene, naphthalene, The carbon atomic number in which carbon atomic numbers, such as an anthracene, contain hetero atoms, such as residue of the cyclic hydrocarbon of 6-20, a pyridine, a quinoline, a thiophene, and a furan, is mentioned for the residue of the ring compound of 3-20 etc.

[0143] Although the concrete example of a transition-metals compound expressed with the above-mentioned general formula (IV-b) below is shown, it is not limited to these.

[0144]

[Formula 49]





[0145] In addition, Me shows a methyl group during the above-mentioned instantiation, and Ph shows a phenyl group. In this invention, the transition-metals compound which transposed the titanium metal to metals other than titanium, such as a zirconium and a hafnium, can also be used in the above compounds. Although such a manufacture approach especially of a transition-metals compound (C) is not limited, it makes the compound (ligand precursor) which serves as a ligand, for example when a transition-metals compound (C) is compounded, and transition-metals content compounds, such as a compound expressed with MX_k (M and X are synonymous with M and X in the above-mentioned general formula (IV), and k is a number which fills the valence of M .), react.

[0146] When the ligand which constitutes a transition-metals compound (C) is specifically a pyrrole ARUDO imine ligand, The compound (ligand precursor) which serves as a pyrrole ARUDO imine ligand when a transition-metals compound (C) is compounded The primary amine compound expressed with formula $R_1-NH(s)_2$, such as an acyl pyrroles compound, and an aniline compound, an alkylamine compound, (however, R_1 is synonymous with R_1 in the above-mentioned general formula (IV).) It is obtained by making it react. An acyl pyrroles compound and a primary amine compound are dissolved in a solvent, and subsequently, if it is reflux conditions and the obtained solution is agitated from a room temperature for about 1 to 48 hours more specifically a

corresponding ligand precursor will be obtained with good yield. Although a thing general to such a reaction can be used as a solvent used here, hydrocarbon solvents, such as alcoholic solvents, such as a methanol and ethanol, or toluene, are desirable especially.

[0147] Moreover, when the ligand which constitutes a transition-metals compound (C) is a FOSUHORUARUDO imine ligand the acyl FOSU hole compound (Angew Chem 1994 and 106 (11) --) obtained because a ligand precursor formylates for example, a halogenation FOSU hole They are an aniline compound or R1-NH₂ (however, R1 is synonymous with R1 in the above-mentioned general formula (IV).) with the above-mentioned approach about an approach given in 1214. It can obtain by making it react.

[0148] U in the above-mentioned general formula (IV) like a pyrazole ARUDO imine is a carbon atom, A is a nitrogen atom or the Lynn atom, and as well as the above when 5 membered-ring heterocycle compound which has at least one or more nitrogen atoms or the Lynn atoms in Q, S, and T is a ligand, a ligand precursor can be compounded by performing alpha-formylation and imino **.

[0149] When U in the above-mentioned general formula (IV) compounds the ligand precursor which is a nitrogen atom, this ligand precursor can be obtained by making it react with 5 membered-ring hetero compound which has hydrogen in a pyrrole, Indore, a FOSU hole, and an alpha position like a pyrazole, and the diazonium compound compounded from aniline or an alkylamine compound. A corresponding ligand will be obtained, if both start compounds are dissolved in a solvent and the obtained solution is specifically agitated under reflux from 0 degree C for about 1 to 48 hours. As a solvent, aqueous intermediaition is desirable.

[0150] A diazonium compound is underwater and is obtained by making the 1st class aniline and an amines compound react with a sodium nitrite, nitrous-acid alkyl, etc. and strong acid, such as a hydrochloric acid. In case a ligand precursor is compounded, the acid catalyst of formic acid, an acetic acid, toluenesulfonic acid, etc. may be used as a catalyst. Moreover, if molecular sieves, magnesium sulfate, or a sodium sulfate is used or it dehydrates by Dean SHUTAKU as a dehydrating agent, it is effective for reaction advance.

[0151] Next, a corresponding transition-metals compound is compoundable by making the ligand precursor obtained in this way react with a transition-metals content compound. The compound ligand precursor can specifically be dissolved in a solvent, and a corresponding transition-metals compound can be compounded by carrying out the direct reaction of the transition-metals content compound. Moreover, a ligand precursor may be contacted to a base if needed, a salt may be prepared, it may mix with metallic compounds, such as a metal halogenide and a metal alkyl ghost, under low temperature, and you may agitate under a room temperature or reflux conditions from -78 degrees C for about 1 to 48 hours.

[0152] Although an ordinary thing can be used for such a reaction as a solvent, hydrocarbon solvents, such as polar solvents, such as the ether and a tetrahydrofuran (THF), and toluene, etc. are used preferably especially. Moreover, as a base used in case a salt is prepared, although organic bases,

such as metal salts, such as sodium salt, such as lithium salt, such as n-butyl lithium, and sodium hydride, and triethylamine, a pyridine, are desirable, it is not this limitation.

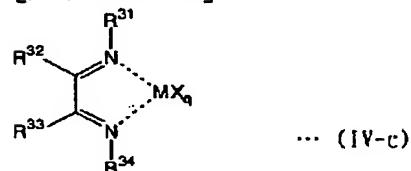
[0153] Furthermore, it is also possible to exchange the metal M in the compound transition-metals compound for another transition metals with a conventional method. Moreover, when it is H any of R1-R5 they are, for example, substituents other than H can be introduced in the phase of composite arbitration. the above transition-metals compounds (C) are independent one sort -- or two or more sorts are combined and it is used. Moreover, it can also use combining the well-known transition-metals compound which consists of a ligand containing hetero atoms, such as transition-metals compounds other than the above-mentioned transition-metals compound (C), for example, nitrogen, oxygen, sulfur, boron, or Lynn.

[0154] Moreover, in addition to the above-mentioned transition-metals compound (C), the titanium catalyst component which uses magnesium, titanium, and a halogen as an indispensable component can be used.

(Other transition-metals compounds) As transition-metals compounds other than the above-mentioned transition-metals compound (C), although the following transition-metals compounds can be used, specifically, it is not this limitation.

[0155] (c-1) The transition-metals imide compound expressed with the following general formula (IV-c) [0156]

[Formula 50]

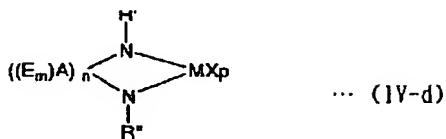


[0157] Among a formula, M shows the transition-metals atom chosen from the 8-10th groups of the periodic table, and is nickel, palladium, or platinum preferably. Even if R31-R34 are mutually the same, they may differ from each other, and they show the hydrocarbon group permuted by the substituent containing at least one sort of atoms chosen from the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-50, the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1-50, a hydrocarbon permutation silyl radical or nitrogen, oxygen, Lynn, sulfur, and silicon.

[0158] The radical preferably adjoined of [two or more] these may connect mutually the radical expressed with R31-R34, and it may form the ring. q shows the integer of 0-4. X shows the hydrocarbon group of a hydrogen atom, a halogen atom, and the carbon atomic numbers 1-20, the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1-20, an oxygen content radical, a sulfur content radical, a silicon content radical, or a nitrogen content radical, and even if two or more radicals shown by X when q is two or more are mutually the same, they may differ.

[0159] (c-2) The transition-metals amide compound expressed with the following general formula (IV-d) [0160]

[Formula 51]



[0161] Among a formula, M shows the transition-metals atom chosen from the 3-6th groups of the periodic table, and it is desirable that they are titanium, a zirconium, or a hafnium. Even if R' and R'' are mutually the same, they may differ from each other, and they show the substituent which has at least one sort of atoms chosen from a hydrogen atom, the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-50, the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1-50, a hydrocarbon permutation silyl radical or nitrogen, oxygen, Lynn, sulfur, and silicon.

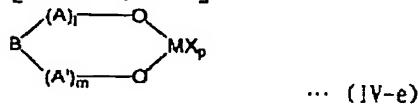
[0162] m is the integer of 0-2. n is the integer of 1-5. The atom chosen from the 13-16th groups of a periodic table is shown, boron, carbon, nitrogen, oxygen, silicon, Lynn, sulfur, germanium, a selenium, tin, etc. are specifically mentioned, and, as for A, it is desirable that they are carbon or silicon. When n is two or more, even if two or more A is mutually the same, it may differ.

[0163] E is a substituent which has at least one sort of atoms chosen from carbon, hydrogen, oxygen, a halogen, nitrogen, sulfur, Lynn, boron, and silicon. When m is 2, even if two E is mutually the same, it may differ, or it may be connected mutually, and may form the ring. p is the integer of 0-4.

[0164] As for X, the hydrocarbon group of 1-20 and a carbon atomic number show [a hydrogen atom, a halogen atom, and a carbon atomic number] the halogenated hydrocarbon radical, the oxygen content radical, the sulfur content radical, silicon content radical, or nitrogen content radical of 1-20. In addition, when p is two or more, even if two or more radicals shown by X are mutually the same, they may differ. As for X, it is [among these] desirable that a halogen atom and a carbon atomic number are the hydrocarbon groups or sulfonate radicals of 1-20.

[0165] (c-3) The transition-metals JIFENOKISHI compound expressed with the following general formula (IV-e) [0166]

[Formula 52]



[0167] M shows among a formula the transition-metals atom chosen from the 3-11th groups of a periodic table, l and m are the integers of 0 or 1, respectively, A and A' is a hydrocarbon group with the substituent containing the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-50, the halogenated hydrocarbon of the carbon atomic numbers 1-50 or oxygen, sulfur, or silicon, or the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1-50, and even if A and A' is the same, they may differ.

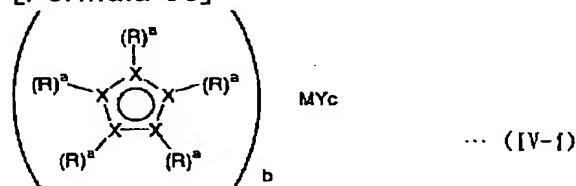
[0168] B is the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-50, the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1-50, the radical expressed with R₁R₂Z, oxygen, or sulfur, R₁ and R₂ are the hydrocarbon groups of the carbon atomic numbers 1-20 containing the hydrocarbon group of the

or the carbon atomic numbers 1–20 containing the hydrocarbon group or the carbon atomic numbers 1–20, or at least one hetero atom, and Z shows carbon, nitrogen, sulfur, Lynn, or silicon here.

[0169] p is a number which fills the valence of M. X shows the hydrocarbon group of a hydrogen atom, a halogen atom, and the carbon atomic numbers 1–20, the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1–20, an oxygen content radical, a sulfur content radical, a silicon content radical, or a nitrogen content radical, even if two or more radicals shown by X when p is two or more are mutually the same, you may differ, or it may join together mutually, and a ring may be formed.

[0170] (c-4) The transition-metals compound containing the ligand which has a cyclopentadienyl frame containing at least one hetero atom expressed with the following type (IV-f) [0171]

[Formula 53]



[0172] M shows among a formula the transition-metals atom chosen from the 3–11th groups of a periodic table. X shows the atom chosen from a periodic table 13th, 14, and 15 groups, and at least one of X is except carbon. a shows 0 or 1. Even if R is mutually the same, it may differ, it shows the hydrocarbon group which has a substituent containing at least one sort of atoms which show a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, a halogenated hydrocarbon radical, and a hydrocarbon-group permutation silyl radical, or are chosen from nitrogen, oxygen, Lynn, sulfur, and silicon, and two or more R may connect it mutually, and it may form the ring.

[0173] b is the integer of 1–4, when b is two or more, you may differ, even if a ** [(R) a] 5–X5 radical is the same, and R may be constructing the bridge further. c is a number which fills the valence of M. Y shows the hydrocarbon group of a hydrogen atom, a halogen atom, and the carbon atomic numbers 1–20, the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1–20, an oxygen content radical, a sulfur content radical, a silicon content radical, or a nitrogen content radical.

[0174] When c is two or more, it may join together mutually and two or more radicals which may differ even if two or more radicals shown by Y are mutually the same, and are shown by Y may form a ring.

(c-5) General formula RB(Pz)3MXn M shows a periodic table 3 – 11 group transition-metals compound among the transition-metals compound type expressed. R shows the hydrocarbon group of a hydrogen atom and the carbon atomic numbers 1–20, or the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1–20.

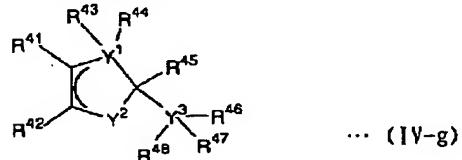
[0175] Pz shows a PIRAZOIRU radical or a permutation PIRAZOIRU radical. n is a number which fills the valence of M. X shows the hydrocarbon group of a hydrogen atom, a halogen atom, and the carbon atomic numbers 1–20, the

halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1–20, an oxygen content radical, a sulfur content radical, a silicon content radical, or a nitrogen content radical. When n is two or more, even if mutually the same, you may differ, or it may join together mutually, and two or more radicals shown by X may form a ring.

[0176] (c-6) The transition-metals compound shown by the following formula

(IV-g) [0177]

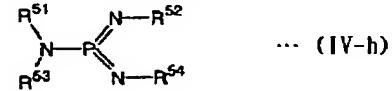
[Formula 54]



[0178] It is the atom which may differ among the formula even if Y1 and Y3 are mutually the same, and is chosen from the 15th group of a periodic table, and Y2 is an atom chosen from the 16th group of a periodic table. Even if R41–R48 are mutually the same, they may differ from each other, they show the hydrocarbon group of a hydrogen atom, a halogen atom, and the carbon atomic numbers 1–20, the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1–20, an oxygen content radical, a sulfur content radical, or a silicon content radical, and among these, two or more pieces may connect them mutually, and they may form the ring.

[0179] (c-7) The compound of the compound expressed with the following general formula (IV-h), and the transition-metals atom chosen from the 8–10th groups of a periodic table [0180]

[Formula 55]

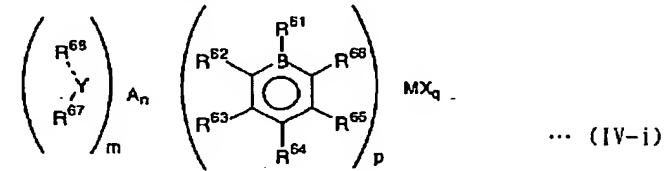


[0181] Among a formula, even if R51–R54 are mutually the same, they may differ from each other, and they are the hydrocarbon group of a hydrogen atom, a HAROGE atom, and the carbon atomic numbers 1–20, or the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1–20, and among these, two or more pieces may connect them mutually and they may form the ring.

(c-8) The transition-metals compound shown by the following formula (IV-i)

[0182]

[Formula 56]



[0183] M shows among a formula the transition-metals atom chosen from the 3–11th groups of a periodic table. m is the integer of 0–3, n is the integer of 0 or 1, p is the integer of 1–3, and q is a number which fills the valence of M.

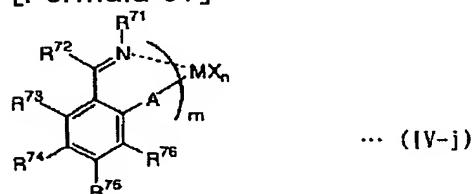
[0184] Even if R61–R68 are mutually the same, they may differ from each other,

they may show the hydrocarbon group of a hydrogen atom, a halogen atom, and the carbon atomic numbers 1–20, the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1–20, an oxygen content radical, a sulfur content radical, a silicon content radical, or a nitrogen content radical, may connect it mutually [two or more pieces] of these, and may form the ring. It may join together mutually and two or more radicals which X shows the hydrocarbon group of a hydrogen atom, a halogen atom, and the carbon atomic numbers 1–20, the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1–20, an oxygen content radical, a sulfur content radical, a silicon content radical, or a nitrogen content radical, may differ even if two or more radicals shown by X when q is two or more are mutually the same, or are shown by X may form a ring.

[0185] Y is a radical which constructs a bridge in the BORATA benzene ring, and shows carbon, silicon, or germanium. A shows the atom chosen from a periodic table 14th, 15, or 16 groups.

(c-9) The transition-metals compound expressed with the following general formula (IV-j) [0186]

[Formula 57]



[0187] M shows among a formula the transition-metals atom chosen from the 3–11th groups of a periodic table. m shows the integer of 1–3. A shows an oxygen atom, a sulfur atom, a selenium atom, or the nitrogen atom that has a substituent R77. You may differ, even if R71–R77 are mutually the same. A hydrogen atom, A halogen atom, a hydrocarbon group, heterocyclic compound residue, an oxygen content radical, a nitrogen content radical, A boron content radical, a sulfur content radical, the Lynn content radical, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical is shown. At the time or more of m= 2, among R71–R77 which two or more pieces may connect among these, and may form a ring, and are contained in one ligand One radical, One of R71–R77 which are contained in other ligands radicals may be combined, and even if R71 comrades, R72 comrades, R73 comrades, R74 comrades, R75 comrades, R76 comrades, and R77 comrades are mutually the same, they may differ.

[0188] n is an integer with which the valence of M is filled. X shows a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group, an oxygen content radical, a sulfur content radical, a nitrogen content radical, a boron content radical, an aluminum content radical, the Lynn content radical, a halogen content radical, heterocyclic compound residue, a silicon content radical, a germanium content radical, or a tin content radical, and when n is two or more, two or more radicals shown by X may be mutually the same, or may differ.

[0189] Moreover, it may join together mutually and two or more radicals shown by X may form a ring.

(c-10) R shows aliphatic hydrocarbon residue among the vanadium compound type expressed with transition-metals compound (c-11) VO(OR)_nX_{3-n} containing the ligand which has a cyclopentadienyl frame. X shows a halogen atom.

[0190] n is 0< n<=3.

(D-1) As an organometallic compound used if needed by this invention (D-1), the organometallic compound specifically chosen from following periodic-table the 1st and 2 groups and, and the 12th and 13 groups is used (organometallic compound).

[0191]

(D-1a) general formula Organoaluminium compound expressed with RaAl(ORb)_nH_pX_q (even when the inside of a formula, and Ra and Rb are mutually the same -- differing -- **** -- a carbon atomic number -- 1-15 -- the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, X shows a halogen atom, 0<=p<3 and q of 0<=n<3 and p are [0< m<=3 and n] the number of 0<=q<3, and m is m+n+p+q=3.).

[0192] (D-1b) general formula ** alkylation object of the 1st group metal of a periodic table and aluminum which are expressed with M₂AlRa₄ (the inside of a formula, and M₂ -- Li, Na, or K -- being shown -- Ra -- a carbon atomic number -- 1-15 -- the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably.).

(D-1c) general formula Dialkyl compound of the 2nd group of the periodic table to whom it is expressed with RaRbM₃ (even when the inside of a formula, and Ra and Rb are mutually the same -- differing -- **** -- a carbon atomic number -- 1-15 -- the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, and M₃ is Mg, Zn, or Cd.), or the 12th group metal.

[0193] The following compounds etc. can be illustrated as an organoaluminium compound which belongs above (D-1a).

General formula RaAl(ORb)_{3-m} (Ra and Rb among a formula) even when it is mutually the same -- differing -- **** -- a carbon atomic number -- 1-15 -- the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, and m is the number of 1.5<=m<=3 preferably. organoaluminium compound and general formula RaAlX_{3-m} (the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, X shows a halogen atom, and m is 0< m<3 preferably. the inside of a formula, and Ra -- a carbon atomic number -- 1-15 --) expressed The organoaluminium compound, general formula RaAlH_{3-m} (among a formula) which are expressed Ra -- a carbon atomic number -- 1-15 -- the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, and m is 2<=m<3 preferably. The organoaluminium compound, general formula RaAl(ORb)_nX_q (Ra and Rb among a formula) which are expressed even when it is mutually the same -- differing -- **** -- a carbon atomic number -- 1-15 -- the hydrocarbon group of 1-4 is shown preferably, X shows a halogen atom, 0<=n<3 and q of 0< m<=3 and n are the number of 0<=q<3, and m is m+n+q=3. The organoaluminium compound expressed.

[0194] More specifically as an organoaluminium compound belonging to (D-1a) Trimethylaluminum, Triethylaluminum, Tori n-butyl aluminum, TORIPURO pill aluminum, Tripentylaluminum, trihexyl aluminium, trioctyl aluminum, Tori n-alkylaluminum, such as tridecyl aluminium; Triisopropyl aluminum, Triisobutylaluminum, Tori sec-butyl aluminum, Tori tert-butyl aluminum, Tori 2-

methybutyl aluminum, Tori 3-methybutyl aluminum, Tori 2-methy pentyl aluminum, Tori 3-methyl pentyl aluminum, Tori 4-methyl pentyl aluminum, Tori 2-methyl hexyl aluminum, Tori branched chain alkylaluminum, such as Tori 3-methyl hexyl aluminum and Tori 2-ethylhexyl aluminum; Tricyclohexyl aluminum, Tricyclo alkylaluminum, such as tricyclo octyl aluminum; Triphenyl aluminum, Thoria reel aluminum, such as tritolyt aluminum; dialkyl aluminum hydride; (i-C₄H₉)_xAl(C₅H₁₀)_z, such as a diisobutyl aluminum hydride (among a formula, x, and y and z are positive numbers and are z>=2x.) etc. -- trialkenylaluminium; isobutyl aluminum methoxides, such as TORIISO prenyl aluminum expressed, -- Alkylaluminum alkoxides, such as isobutyl aluminum ethoxide and isobutyl aluminum isopropoxide; A dimethyl aluminum methoxide, Dialkyl aluminum alkoxides, such as diethyl aluminum ethoxide and dibutyl aluminum butoxide; Ethyl aluminum sesquiethoxide, Alkylaluminum sesquialkoxides, such as butyl aluminum sesquibutoxide; The alkylaluminum; diethyl aluminum phenoxide which has the average presentation expressed with Ra2.5aluminum (ORb)0.5 etc. and by which alkoxy ** was carried out partially, Diethyl aluminum (2, 6-G t-butyl-4-methyl phenoxide), An ethyl aluminum screw (2, 6-G t-butyl-4-methyl phenoxide), Diisobutyl aluminum (2, 6-G t-butyl-4-methyl phenoxide), Dialkyl aluminum ARIROKISHIDO, such as an isobutyl aluminum screw (2, 6-G t-butyl-4-methyl phenoxide); Dimethyl aluminum chloride, A diethylaluminium chloride, dibutyl aluminum chloride, diethyl aluminum bromide, Dialkyl aluminum halide, such as diisobutyl aluminum chloride; Ethylaluminium sesquichloride, Alkylaluminium sesquihalide, such as butyl aluminum sesquichloride and ethylaluminiumsesquibromide; Ethyl aluminum dichloride, propyl aluminum dichloride and butyl aluminum -- a jib -- the alkylaluminum; diethyl aluminum hydride halogenated partially [alkylaluminum dihalide, such as ROMIDO, etc.] -- Dialkylaluminium hydrides, such as a dibutyl aluminum hydride; An ethyl aluminum dihydrido, Alkylaluminum hydrogenated partially [others, such as alkylaluminum dihydridos, such as a propyl aluminum dihydrido,]; Ethyl aluminum ethoxy chloride, The alkylaluminum which alkoxy-** (ed) and was halogenated partially [butyl aluminum butoxy chloride, ethyl aluminum ethoxy bromide, etc.] can be mentioned.

[0195] Moreover (D-1a), the organoaluminium compound which could also use the similar compound, for example, two or more aluminium compounds combined through the nitrogen atom can be mentioned. Specifically, 2(C₂H₅)₂AlN(C₂H₅)₂ etc. can be mentioned as such a compound. As a compound which belongs above (D-1b), LiAl(C₂H₅)₄, LiAl(C₇H₁₅)₄, etc. can be mentioned.

[0196] Moreover, in addition to this as an organometallic compound (B-1), methyl lithium, an ethyl lithium, a propyl lithium, butyl lithium, methyl magnesium bromide, methyl magnesium chloride, ethyl magnesium bromide, ethyl magnesium chloride, propyl magnesium bromide, propyl magnesium chloride, butyl magnesium bromide, butyl magnesium chloride, dimethyl magnesium, diethyl magnesium, dibutyl magnesium, butyl ethyl magnesium, etc. can also be used.

[0197] Moreover, combination with a compound with which the above-mentioned organoaluminium compound is formed within a polymerization system, for example, aluminum halide, and alkyl lithium, or the combination of aluminum

halide and alkyl magnesium can also be used.

(D-1) In an organometallic compound, an organoaluminium compound is desirable.

The above (D-1) organometallic compounds are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used.

[0198] (D-2) The organic aluminum oxy compound used if needed by this invention (D-2) may be an organic aluminum oxy compound of benzene insolubility which may be well-known aluminoxane and is conventionally illustrated by JP,2-78687,A (organic aluminum oxy compound).

[0199] Conventionally, well-known aluminoxane can be manufactured by the following approaches, and is usually obtained as a solution of a hydrocarbon solvent, for example,

(1) How to add organoaluminium compounds, such as trialkylaluminium, to hydrocarbon medium suspension, such as the salts containing the compound containing the water of adsorption, or water of crystallization, for example, a magnesium chloride hydrate, a copper-sulfate hydrate, an aluminum-sulfate hydrate, a nickel-sulfate hydrate, and the 1st cerium hydrate of chlorination, and to make the water of adsorption or water of crystallization, and an organoaluminium compound react to it.

(2) How to make direct water, ice, or a steam act on organoaluminium compounds, such as trialkylaluminium, in media, such as benzene, toluene, ethyl ether, and a tetrahydrofuran.

(3) How to make organic stannic-acid ghosts, such as dimethyl tin oxide and dibutyltin oxide, react to organoaluminium compounds, such as trialkylaluminium, in media, such as Deccan, benzene, and toluene.

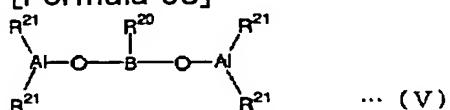
[0200] In addition, this aluminoxane may contain a little organic metal component. Moreover, after distilling and removing a solvent or an unreacted organoaluminium compound from the collected solution of the above-mentioned aluminoxane, a solvent may be made to suspend in the poor solvent of remelting or aluminoxane. Specifically, the same organoaluminium compound as what was illustrated as an organoaluminium compound which belongs above (D-1a) can be mentioned as an organoaluminium compound used in case aluminoxane is prepared.

[0201] Trialkylaluminium and tricyclo alkylaluminum are desirable and especially trimethylaluminum is [among these] desirable. The above organoaluminium compounds are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used. As a solvent used for preparation of aluminoxane, a hydrocarbons solvent, such as halogenides (a chlorination object, bromination object, etc.) of petroleum fractions, such as alicycle group hydrocarbons, such as aliphatic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, a xylene, a cumene, and a cymene, a pentane, a hexane, a heptane, an octane, Deccan, a dodecane, hexadecane, and an OKUTA decane a cyclopentane, a cyclohexane, cyclooctane, and methylcyclopentane a gasoline, kerosene, and gas oil, or the above-mentioned aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon, and an alicycle group hydrocarbon, be mentioned. Furthermore, ether, such as ethyl ether and a tetrahydrofuran, can also be used. Aromatic hydrocarbon or aliphatic hydrocarbon is desirable especially among these solvents.

[0202-1] Moreover, the organic aluminum oxy compound or benzene insolubility used by this invention has that desirable whose aluminum component which dissolves in 60-degree C benzene is usually insolubility or poor solubility 5% or less 10% or less to what [what is 2% or less especially preferably], i.e., benzene, preferably in aluminum atom conversion. The organic aluminum oxy compound which contained the boron expressed with the following general formula (V) as an organic aluminum oxy compound used by this invention can also be mentioned.

[0203]

[Formula 58]



[0204] As for R20, a carbon atomic number shows the hydrocarbon group of 1-10 among a formula. You may differ, even if R21 is mutually the same, and a hydrogen atom, a halogen atom, and a carbon atomic number show the hydrocarbon group of 1-10. said general formula (the alkyl boron acid to which the organic aluminum oxy compound containing the boron expressed with V) is expressed with the following general formula (VI), and R20-B-(OH) -- two --- (VI)

(R20 shows the same radical as the above among a formula.)

An organoaluminium compound can be manufactured in an inert solvent under an inert gas ambient atmosphere by making it react at the temperature of -80 degrees C – a room temperature for 1 minute to 24 hours.

[0205] As a concrete thing of the alkyl boron acid expressed with said general formula (VI), methyl boron acid, ethyl boron acid, isopropyl boron acid, n-propyl boron acid, n-butyl boron acid, isobutyl boron acid, n-hexyl boron acid, cyclohexyl boron acid, phenyl boron acid, 3, 5-difluoro boron acid, pentafluorophenyl boron acid, 3, and 5-screw (trifluoromethyl) phenyl boron acid etc. is mentioned. In these, a methyl boron acid, n-butyl boron acid, an isobutyl boron acid, 3, a 5-difluoro phenyl boron acid, and a pentafluorophenyl boron acid are desirable. These are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used.

[0206] Specifically, the same organoaluminium compound as what was illustrated as an organoaluminium compound which belongs above (D-1a) can be mentioned as such an alkyl boron acid and an organoaluminium compound made to react. Trialkylaluminium and tricyclo alkylaluminum are desirable and especially trimethylaluminum, triethylaluminum, and triisobutylaluminum are [among these] desirable. These are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used.

[0207] The above (B-2) organic aluminum oxy compounds are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used.

(D-3) The compound which reacts with the transition-metals compound (C) used if needed by compound this invention which reacts with a transition-metals compound and forms an ion pair, and forms an ion pair (D-3) (It is hereafter called an "ionization ionicity compound".) If it carries out, JP,1-501950,A, JP,1-502036,A, JP,3-179005,A, JP,3-179006,A, JP,3-207703,A, The Lewis acid indicated by JP,3-207704,A, USP-5321106 No., etc., an ionicity compound, a

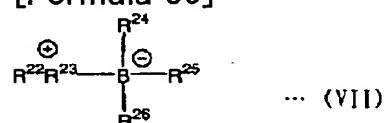
borane compound, a carborane compound, etc. can be mentioned. Furthermore, a heteropoly compound and an iso poly compound can also be mentioned.

[0208] Specifically as Lewis acid, it is BR₃ (R). it is the phenyl group or fluorine which may have substituents, such as a fluorine, a methyl group, and a trifluoromethyl radical. The compound shown is mentioned. For example, trifluoro boron, triphenyl boron, Tris (4-fluoro phenyl) boron, tris (3, 5-difluoro phenyl) boron, Tris (4-fluoro methylphenyl) boron, tris (pentafluorophenyl) boron, tris (p-tolyl) boron, tris (o-tolyl) boron, tris (3, 5-dimethylphenyl) boron, etc. are mentioned.

[0209] As an ionicity compound, the compound expressed with the following general formula (VII), for example is mentioned.

[0210]

[Formula 59]



[0211] As R₂₂, H⁺, a carbonium cation, an oxonium cation, an ammonium cation, a phosphonium cation, a cycloheptyltrietyl cation, the ferro SENIUMU cation that has transition metals are mentioned among a formula. even when R₂₃-R₂₆ are mutually the same -- differing -- *** -- an organic radical -- they are an aryl group or a permutation aryl group preferably.

[0212] Specifically, 3 permutation carbonium cations, such as a triphenyl carbonium cation, the Tori (methylphenyl) carbonium cation, and the Tori (dimethylphenyl) carbonium cation, etc. are mentioned as said carbonium cation. As said ammonium cation, specifically A trimethylammonium cation, a triethyl ammonium cation, A TORIPURO pill ammonium cation, a tributyl ammonium cation, Trialkylammonium cations, such as a Tori (n-butyl) ammonium cation; N and N-dimethyl anilinium cation, N and N-diethyl anilinium cation, N, and N- an N [, such as 2, 4, and 6-pentamethylanilinium cation,] and N-dialkyl anilinium cation; JI (isopropyl) ammonium cation -- Dialkyl ammonium cations, such as a dicyclohexyl ammonium cation, etc. are mentioned.

[0213] Specifically, thoria reel phosphonium cations, such as an triphenyl phosphonium cation, the Tori (methylphenyl) phosphonium cation, and the Tori (dimethylphenyl) phosphonium cation, etc. are mentioned as said phosphonium cation. As R₂₂, a carbonium cation, an ammonium cation, etc. are desirable and triphenyl carbonium cation, N, and N-dimethyl anilinium cation, N, and N-diethyl anilinium cation is especially desirable.

[0214] Moreover, as an ionicity compound, trialkyl permutation ammonium salt, N, and N-dialkyl anilinium salt, dialkyl ammonium salt, a thoria reel HOSUFONIUMU salt, etc. can also be mentioned. As trialkyl permutation ammonium salt, specifically For example, triethyl ammonium tetrapod (phenyl) boron, TORIPURO pill ammonium tetrapod (phenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (phenyl) boron, trimethylammonium tetrapod (p-tolyl) boron, Trimethylammonium tetrapod (o-tolyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (pentafluorophenyl) boron, TORIPURO pill ammonium tetrapod (o, p-dimethylphenyl) boron, Tori (n-

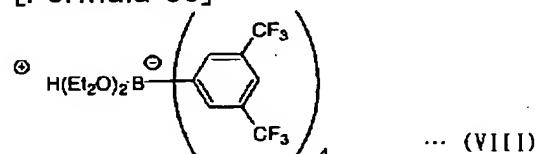
butyl ammonium tetrapod (m-aminophenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (p-trifluoro methylphenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (3, 5-ditrifluoromethyl phenyl) boron, Tori (n-butyl) ammonium tetrapod (o-tolyl) boron, etc. are mentioned.

[0215] as N and N-dialkyl anilinium salt -- concrete -- for example, N and N-dimethyl anilinium tetrapod (phenyl) boron, N, and N-diethyl anilinium tetrapod (phenyl) boron, N, and N- 2, 4, and 6-pentamethylanilinium tetrapod (phenyl) boron etc. is mentioned. JI (1-propyl) ammonium tetrapod (pentafluorophenyl) boron, dicyclohexyl ammonium tetrapod (phenyl) boron, etc. are specifically as dialkyl ammonium salt mentioned.

[0216] Furthermore, the boron compound expressed with triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, N, and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, ferro SENIUMU tetrapod (pentafluorophenyl) borate, triphenyl KARUBENIUMUPENTA phenyl cyclopentadienyl complex, N, and N-diethyl anilinium PENTAFENIRU cyclopentadienyl complex, the following type (VIII), or (IX) can also be mentioned as an ionicity compound.

[0217]

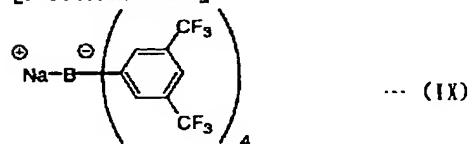
[Formula 60]



[0218] (Et shows an ethyl group among a formula.)

[0219]

[Formula 61]



[0220] As a borane compound, specifically For example, decaborane (14); screw [Tori (n-butyl) ammonium] nona borate, Screw [Tori (n-butyl) ammonium] deca borate, screw [Tori (n-butyl) ammonium] undeca borate, Screw [Tori (n-butyl) ammonium] dodeca borate, screw [Tori (n-butyl) ammonium] deca chloro deca borate, The salt of anions, such as screw [Tori (n-butyl) ammonium] dodeca chloro dodeca borate; Tori (n-butyl) ammonium screw (dodeca hydride dodeca borate) cobalt acid chloride (III), The salt of metal borane anions, such as screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (dodeca hydride dodeca borate) nickel acid chloride (III), etc. is mentioned.

[0221] As a carborane compound, specifically For example, 4-cull BANONA borane (14), 1, 3-JIKARUBA nona borane (13), 6, 9-JIKARUBA decaborane (14), The dodeca hydride-1-phenyl -1, 3-JIKARUBA nona borane, The dodeca hydride-1-methyl -1, 3-JIKARUBA nona borane, undecahydride -1, the 3-dimethyl -1, 3-JIKARUBA nona borane, 7, 8-JIKARUBA undeca borane (13), 2, 7-JIKARUBA undeca borane (13), Undecahydride -7, the 8-dimethyl -7, 8-JIKARUBA undeca borane, The dodeca hydride-11-methyl -2, 7-JIKARUBA undeca borane, Tori (n-butyl) ammonium 1-cull BADEKA borate, Tori (n-butyl)

ammonium 1-KARUBA undeca borate, Tori (n-butyl) ammonium 1-KARUBA dodeca borate, Tori (n-butyl) ammonium 1-trimethylsilyl-1-cull BADEKA borate, Tori (n-butyl) ammonium BUROMO-1-KARUBA dodeca borate, Tori (n-butyl) ammonium 6-cull BADEKA borate (14), Tori (n-butyl) ammonium 6-cull BADEKA borate (12), Tori (n-butyl) ammonium 7-KARUBA undeca borate (13), Tori (n-butyl) ammonium 7, 8-dicarba undecaborate (12), Tori (n-butyl) ammonium 2, 9-dicarba undecaborate (12), The Tori (n-butyl) ammonium dodeca hydride-8-methyl-7, 9-dicarba undecaborate, Tori (n-butyl) ammonium undecahydride-8-ethyl-7, 9-dicarba undecaborate, Tori (n-butyl) ammonium undecahydride-8-butyl-7, 9-dicarba undecaborate, The Tori (n-butyl) ammonium undecahydride-8-allyl compound-7, 9-dicarba undecaborate, Tori (n-butyl) ammonium undecahydride-9-trimethylsilyl-7, 8-dicarba undecaborate, The salt of anions, such as Tori (n-butyl) ammonium undecahydride-4 and 6-dibromo-7-KARUBA undeca borate; Tori (n-butyl) ammonium screw (nona hydride-1, 3-JIKARUBA nona borate) cobalt acid chloride (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride-7, 8-dicarba undecaborate) ferrate (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride-7, 8-dicarba undecaborate) cobalt acid chloride (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride-7, 8-dicarba undecaborate) nickel acid chloride (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride-7, 8-dicarba undecaborate) cuprate (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (undecahydride-7, 8-dicarba undecaborate) aurate (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (nona hydride-7, 8-dimethyl-7, 8-dicarba undecaborate) ferrate (III), A Tori (n-butyl) ammonium screw (nona hydride-7, 8-dimethyl-7, 8-dicarba undecaborate) chromate (III), Tori (n-butyl) ammonium screw (TORIBUROMOOKUTA hydride-7, 8-dicarba undecaborate) cobalt acid chloride (III), A tris [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) chromate (III), A screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) manganate (IV), Screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) cobalt acid chloride (III), The salt of metal carborane anions, such as screw [Tori (n-butyl) ammonium] screw (undecahydride-7-KARUBA undeca borate) nickel acid chloride (IV), etc. is mentioned.

[0222] The heteropoly compound consists of an atom chosen from silicon, Lynn, titanium, germanium, an arsenic, and tin, and one sort or two sorts or more of atoms chosen from vanadium, niobium, molybdenum, and a tungsten. Specifically Lynn vanadium acid, Germano vanadium acid, arsenic vanadium acid, Lynn niobic acid, Germano niobic acid, a SHIRIKONO molybdic acid, molybdophosphoric acid, A titanium molybdic acid, the Germano molybdic acid, an arsenic molybdic acid, a tin molybdic acid, A tungstophosphoric acid, the Germano tungstic acid, a tin tungstic acid, Phosphorus molybdo vanadium acid, a phosphorus tongue SUTOBANAJINN acid, the Germano TANGUSUTOBANAJINN acid, Phosphorus molybdo TANGUSUTO vanadium acid, Germano molybdo TANGUSUTO vanadium acid, On the metal of the salt of a periodic table of a phosphorus molybdo tungstic acid, phosphorus molybdo niobic acid, and these acids, for example, the 1st group, and two groups, and a concrete target Organic salt with a salt with a lithium, sodium, a potassium, a rubidium, caesium, beryllium, magnesium, calcium,

strontium, barium, etc., a triphenyl ethynyl salt, etc. can be used.

[0223] The above (D-3) ionization ionicity compounds are one-sort independent, or are combined two or more sorts and used. The transition-metals compound concerning this invention shows high copolymerization nature in good activity to an olefin compound, when organic aluminum oxy compounds (D-2), such as methyl aluminoxane, are used as a catalyst and a co-catalyst component. Moreover, if ionization ionicity compounds (D-3), such as triphenyl carbonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, are used as a co-catalyst component, an olefin polymer with high molecular weight will be obtained in good activity. Moreover, support (E) which is later mentioned if needed with the above-mentioned transition-metals compound (C), an organometallic compound (D-1), an organic (D-2) aluminum oxy compound, and (D-3) at least one sort of compounds (D) chosen from an ionization ionicity compound can also be used for the catalyst for olefin polymerization concerning this invention.

[0224] ((E) support) (E) support used if needed by this invention is an inorganic or organic compound, and is a solid-state of the shape of granularity or a particle. Among these, as an inorganic compound, a porosity oxide, an inorganic halogenide, clay, a clay mineral, or an ion-exchange nature stratified compound is desirable.

[0225] As a porosity oxide, specifically SiO₂, aluminum 2O₃, MgO, ZrO, The composite or mixture containing these, such as TiO₂ and B-2s O₃, CaO, ZnO, BaO, and ThO₂, For example, nature or permutite, SiO₂-MgO, SiO₂-aluminum 2O₃, SiO₂-TiO₂, SiO₂-V₂O₅, SiO₂-Cr 2O₃, SiO₂-TiO₂-MgO, etc. can be used. What uses SiO₂ and/or aluminum 2O₃ as a principal component is [among these] desirable.

[0226] In addition, even if the above-mentioned inorganic oxide contains carbonates, such as little Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃ and MgCO₃, Na₂SO₄, aluminum₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃, Mg (NO₃)₂ and aluminum (NO₃)₃, Na₂O, K₂O, and Li₂O, the sulfate, the nitrate, and the oxide component, it does not interfere. 10-300 micrometers of particle size are 20-200 micrometers preferably, and, as for the support by which such a porosity oxide is preferably used for this invention although the description changes with a class and processes, it is desirable to be in the range of 100-700m²/g preferably, and for specific surface area to be in 50-1000m²/g and the range whose pore volume is 0.3-3.0cm³/g. 100-1000 degrees C of such support are preferably calcinated and used at 150-700 degrees C if needed.

[0227] As an inorganic halogenide, MgCl₂, MgBr₂, MnCl₂, and MnBr₂ grade are used. An inorganic halogenide may be used as it is, and after a ball mill and a vibration mill grind, it may be used. moreover, after dissolving an inorganic halogenide in solvents, such as alcohol, what deposited 4s ** in the shape of a particle can also be used for a deposit agent.

[0228] Clay is usually constituted considering a clay mineral as a principal component. Moreover, two or more layers are the compounds which have the crystal structure mutually piled up in parallel by the weak coupling force by ionic bond etc., and the ion-exchange nature stratified compound used by this invention has the exchangeable ion to contain. Most clay minerals are ion-exchange nature stratified compounds. Moreover, as these clay, a clay mineral,

and an ion-exchange nature stratified compound, not only a natural thing but an artificial compost can also be used.

[0229] Moreover, the ionic crystal nature compound which has the crystal structure of the shape of a layer, such as clay, a clay mineral and a roppo minute packing mold, an antimony type, CdCl₂ mold, and CdI₂ mold, can be illustrated as clay, a clay mineral, or an ion-exchange nature stratified compound. As such clay and a clay mineral, a kaolin, a bentonite, kibushi clay, Gairome clay, an allophane, a HISHINGERU stone, pyrophyllite, a micaceous group, A montmorillonite group, a vermiculite, a chlorite group, a palygorskite, A kaolinite, nacrite, dickite, halloysite, etc. are mentioned. As an ion-exchange nature stratified compound Alpha-Zr(HAsO₄)₂ and H₂O, alpha-Zr (HPO₄)₂, alpha-Zr(KPO₄)₂ and 3H₂O, The crystalline acid salt of polyvalent metal, such as alpha-Ti (HPO₄)₂, alpha-Ti(HAsO₄)₂ and H₂O, alpha-Sn(HPO₄)₂ and H₂O, gamma-Zr (HPO₄)₂, gamma-Ti (HPO₄)₂, and gamma-Ti(NH₄PO₄)₂, H₂O, etc. is mentioned.

[0230] A thing 0.1cc [/ g] or more has desirable pore volume with a radius of 20A or more measured with the method of mercury penetration, and such clay, a clay mineral, or an ion-exchange nature stratified compound has especially a 0.3-5cc [/ g] desirable thing. Here, pore volume is measured by the method of mercury penetration which used the mercury porosimeter about the range of 20 to 3x10⁴A of pore radii.

[0231] When what has pore volume with a radius of 20A or more smaller than 0.1 cc/g is used as support, there is an inclination for high polymerization activity to be hard to be acquired. To clay and a clay mineral, it is also desirable to perform a chemical treatment. All can use the surface treatment which removes the impurity adhering to a front face as a chemical treatment, the processing which affects the clayey crystal structure. Specifically, acid treatment, alkali treatment, salts processing, organic substance processing, etc. are mentioned as a chemical treatment. Acid treatment removes a surface impurity, and also increases surface area by carrying out elution of the cations in the crystal structure, such as aluminum, Fe, and Mg. In alkali treatment, the clayey crystal structure is destroyed and change of clayey structure is brought about. Moreover, in salts processing and organic substance processing, ion complex, a molecular complex, an organic derivative, etc. can be formed, and surface area and the distance between layers can be changed.

[0232] an ion-exchange nature stratified compound -- ion-exchange nature -- using -- the exchangeable ion between layers -- another big ** -- you may be a stratified compound in the condition that between layers was expanded, by exchanging for high ion. such ** -- high ion is bearing the role supporting the layer structure like a stanchion, and is usually called a pillar. Moreover, it is called intercalation to introduce another matter between the layers of a stratified compound in this way. As a guest compound which carries out an intercalation TiCl₄ -- four -- ZrCl₄ -- four -- etc. -- a cation -- a sex -- an inorganic compound -- Ti -- (-- OR --) -- four -- Zr -- (-- OR --) -- four -- PO -- (-- OR --) -- three -- B -- (-- OR --) -- three -- etc. -- a metal -- an alkoxide (R is a hydrocarbon group etc.) -- [-- aluminum -- 13 -- O -- four -- (-- OH --) -- 24 --] -- seven -- + -- [-- Zr -- four -- (-- OH --) -- 14 --] -- two --

+ -- L -- Fe -- three -- O (OCOCH₃) -- six --] -- + -- etc. -- a metal -- the hydroxide ion -- etc. -- mentioning -- having . These compounds are independent, or are combined two or more sorts and used. moreover -- these -- a compound -- an intercalation -- carrying out -- the time -- Si -- (— OR —) -- four -- aluminum -- (— OR —) -- three -- germanium -- (— OR —) -- four -- etc. -- a metal -- an alkoxide (R is a hydrocarbon group etc.) -- etc. -- hydrolyzing -- having obtained -- a polymerization -- an object -- SiO -- two -- etc. -- colloid -- an inorganic compound -- etc. -- living together -- it can also make . Moreover, as a pillar, after carrying out the intercalation of the above-mentioned metal hydroxide ion between layers, the oxide generated by carrying out heating dehydration is mentioned.

[0233] Clay, a clay mineral, and an ion-exchange nature stratified compound may be used, after using as it is and processing a ball mill, sieving, etc. Moreover, addition adsorption of the water is newly carried out, or you may use, after carrying out heating dehydration processing. Furthermore, it may use independently or you may use combining two or more sorts. A desirable thing is clay or a clay mineral among these, and especially desirable things are a montmorillonite, a vermiculite, a PEKUTO light, a TENIO light, and synthetic mica.

[0234] As an organic compound, particle size can mention the granularity or the particle-like solid-state in the range which is 10–300 micrometers. Specifically, carbon atomic numbers, such as ethylene, a propylene, 1-butene, and 4-methyl-1-pentene, can illustrate the polymer generated considering the polymer generated considering the alpha olefin of 2–14 as a principal component (**) or a vinyl cyclohexane, and styrene as a principal component (**), and the conversion object of *****.

[0235] The catalyst for olefin polymerization concerning this invention can also contain a specific organic compound component (F) which is later mentioned with support (E) if needed the above-mentioned transition-metals compound (C), an organometallic compound (D-1), an organic (D-2) aluminum oxy compound and (D-3) at least one sort of compounds (D) chosen from an ionization ionicity compound, and if needed.

[0236] ((F) organic compound component) If needed, (F) organic compound component used if needed in this invention is used in order to raise the physical properties of the polymerization engine performance and a generation polymer. As such an organic compound, alcohols, a phenol nature compound, a carboxylic acid, phosphorus compounds, a sulfonate, etc. are mentioned.

[0237] As alcohols and a phenol nature compound, what is expressed with R31-OH is usually used, and, as for R31, the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1–50 or the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1–50 is shown here. As for the thing of halogenated hydrocarbon, as alcohols, R31 is desirable. Moreover, as a phenol nature compound, that by which at least alpha of a hydroxyl group and alpha' were permuted with the hydrocarbon of the carbon atomic numbers 1–20 is desirable.

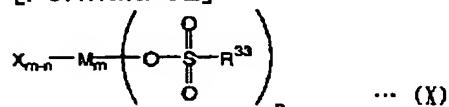
[0238] As a carboxylic acid, what is expressed with R32-COOH is usually used. R32 shows the hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1–50, or the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1–50, and its

halogenated hydrocarbon radical or the carbon atomic numbers 1-20 is especially desirable. As a phosphorus compound, the phosphate which has the phosphoric acid which has P-O-H association, P-OR, and P=O association, and the phosphine oxide compound are used preferably.

[0239] As a sulfonate, what is expressed with the following general formula (X) is used.

[0240]

[Formula 62]



[0241] M is an atom chosen from one to periodic-table 14 group among a formula. R33 is the hydrocarbon group of hydrogen and the carbon atomic numbers 1-20, or the halogenated hydrocarbon radical of the carbon atomic numbers 1-20. A hydrogen atom, a halogen atom, and a carbon atomic number are [the hydrocarbon group of 1-20 and the carbon atomic number of X] the halogenated hydrocarbon radicals of 1-20.

[0242] m is the integer of 1-7 and n is $1 \leq n \leq 7$. The preparation process of the catalyst used for manufacture of the alpha olefin and annular olefine copolymer applied to this invention at drawing 1 is shown. In the case of a polymerization, although the usage of each component and addition sequence are chosen as arbitration, the following approaches are illustrated.

(1) How to add a component (C) and a component (D) to curing units in order of arbitration.

(2) How to add the catalyst component which supported the component (C) to support (E), and a component (D) to curing units in order of arbitration.

(3) How to add the catalyst component which supported the component (D) to support (E), and a component (C) to curing units in order of arbitration.

(4) How to add the catalyst component which supported the component (C) to support (E), and the catalyst component which supported the component (D) to support (E) to curing units in order of arbitration.

(5) How to add the catalyst component which supported the component (C) and the component (D) to support (E) to curing units.

[0243] The above (1) Beforehand in contact with at least two or more of each catalyst components in the all directions method of - (5). Moreover, the catalyst component may be further supported on the solid-state catalyst component to which precuring of the olefin may be carried out and precuring of the solid-state catalyst component with which the component (C) and the component (D) were supported by the above-mentioned component (E) was carried out.

[0244] By the alpha olefin and the annular olefin copolymerization approach concerning this invention, an alpha olefin and an annular olefine copolymer are obtained by copolymerizing an alpha olefin and an annular olefin under existence of above alpha olefin and catalysts for annular olefin copolymerization. In this invention, a polymerization can be carried out also in any of liquid phase polymerization methods, such as a dissolution polymerization and a suspension polymerization, or a vapor-phase-polymerization method.

[0245] As an inert hydrocarbon medium used in a liquid phase polymerization

method, (Polymerization solvent) Specifically A propane, butane, a pentane, a hexane, a heptane, an octane, Deccan, Aliphatic hydrocarbon, such as a dodecane and kerosene; A cyclopentane, a cyclohexane, Alicycle group hydrocarbons, such as methylcyclopentane; Benzene, toluene, Aromatic hydrocarbon, such as a xylene; halogenated hydrocarbon or such mixture, such as ethylene chloride, chlorobenzene, and dichloromethane, etc. can be mentioned, and an alpha olefin and/or the annular olefin itself can also be used as a solvent.

[0246] (Concentration of a catalyst) It faces performing copolymerization of an alpha olefin and an annular olefin using above alpha olefin and catalysts for annular olefin copolymerization, and a component (C) is 10–12 to ten – two mols usually per polymerization volume of 1l. preferably used in an amount which becomes 10–10 to ten – three mols.

[0247] As for a component (D-1), a mole ratio [(D-1) /M] with the transition-metals atom (M) in a component (D-1) and a component (C) is usually used in 0.01–100,000, and an amount that is preferably set to 0.05–50,000. As for a component (D-2), the mole ratio [(D-2) /M] of the aluminum atom in a component (D-2) and the transition-metals atom (M) in a component (C) is usually used in 10–500,000, and an amount that is preferably set to 20–100,000. As for a component (D-3), a mole ratio [(D-3) /M] with the transition-metals atom (M) in a component (D-3) and a component (C) is usually used in 1–10, and an amount that is preferably set to 1–5.

[0248] When a component (D) is a component (D-1), a component (F) When mole ratios [(F) /(D-1)] are usually 0.01–10, and the amount that is preferably set to 0.1–5 and a component (D) is a component (D-2) Mole ratios [(F) /(D-2)] are usually 0.001–2, and the amount that is preferably set to 0.005–1, and when a component (D) is a component (D-3), a mole ratio [(F)/(D-3)] is usually used if needed in 0.01–10, and an amount that is preferably set to 0.1–5.

[0249] (Polymerization temperature and polymerization pressure force) The range of -50–+200 degrees C of polymerization temperature of the olefin using such a catalyst for olefin polymerization is usually 0–170 degrees C preferably again. the polymerization pressure force -- usually -- ordinary pressure – 9.8 MPa (100kg/cm²), it is under the condition of ordinary pressure – 4.9MPa (50kg/cm²) preferably, and a polymerization reaction can be performed also in which approach of a batch process, half-continuous system, and continuous system. It is also possible to divide a polymerization into two or more steps where reaction conditions differ, and to perform it furthermore.

[0250] (Accommodation of molecular weight) The molecular weight of the olefin polymer obtained can be adjusted by making hydrogen exist in a polymerization system, or changing polymerization temperature. Furthermore, it can also adjust by the difference in the component (B) to be used.

(Other monomers) Copolymerization of the polar monomer other than an alpha olefin and an annular olefin may be carried out if needed. As a polar monomer, for example An acrylic acid, a methacrylic acid, a fumaric acid, alpha, such as a maleic anhydride, an itaconic acid, itaconic acid anhydride, the bicyclo (2, 2, 1)-5-heptene –2, and 3-dicarboxylic acid anhydride, beta-unsaturated carboxylic

acid, And these sodium salt, potassium salt, lithium salt, zinc salt, magnesium salt, alpha, such as a calcium salt, beta-unsaturated-carboxylic-acid metal salt; A methyl acrylate, An ethyl acrylate, acrylic-acid n-propyl, acrylic-acid isopropyl, Acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, acrylic-acid tert-butyl, 2-ethylhexyl acrylate, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Methacrylic-acid n-propyl, methacrylic-acid isopropyl, n-butyl methacrylate, alpha, such as methacrylic-acid isobutyl, beta-unsaturated-carboxylic-acid ester; Vinyl acetate, Propionic-acid vinyl, caproic-acid vinyl, capric-acid vinyl, lauric-acid vinyl, Vinyl ester, such as stearin acid vinyl and trifluoroacetic acid vinyl; Metaglycidyl acrylate, Halogen content olefins, such as partial saturation glycidyl [, such as glycidyl methacrylate and itaconic-acid monoglycidyl ester,], vinyl chloride, vinyl, etc. fluoride, can be mentioned.

[0251] Moreover, a vinyl cyclohexane, diene, or a polyene can also be used. As diene or a polyene, the compound of the shape of 4-30, annular [that are 4-20 preferably and have two or more double bonds], or a chain is used for a carbon atomic number. Specifically A butadiene, an isoprene, 4-methyl-1,3-pentadiene, 1,3-pentadiene, 1, 4-pentadiene, 1, 5-hexadiene, 1, 4-hexadiene, 1, 3-hexadiene, 1, 3-OKUTA diene, 1, 4-OKUTA diene, 1, 5-OKUTA diene, 1, 6-OKUTA diene, 1, 7-OKUTA diene, ethylidene norbornene, vinyl norbornene, Dicyclopentadiene; The 7-methyl -1, 6-OKUTA diene, the 4-ethylidene-8-methyl -1, 7-nonadiene, 5 and 9-dimethyl -1, 4, and 8-deca trien; -- further -- an aromatic series vinyl compound -- For example, styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, o, p-dimethyl styrene, o-ethyl styrene, m-ethyl styrene, Monochrome, such as p-ethyl styrene, or poly alkyl styrene; Methoxy styrene, Ethoxy styrene, a vinyl benzoic acid, vinyl methyl benzoate, vinylbenzyl acetate, Functional-group content styrene derivative [, such as hydroxystyrene, o-chloro styrene, p-chloro styrene, and a divinylbenzene,]; and 3-phenyl propylene, 4-phenyl propylene, alpha methyl styrene, etc. are mentioned. These olefins are independent, or can be combined two or more sorts and can be used.

[0252]

[Effect of the Invention] The alpha olefin and annular olefine copolymer in connection with this invention have the description of molecular weight distribution of being very narrow. Moreover, the alpha olefin and the catalyst for annular olefin copolymerization in connection with this invention can obtain very narrow alpha olefin and annular olefine copolymer of molecular weight distribution in high polymerization activity.

[0253]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to these examples. The synthetic example of the complex used for the polymerization is shown below. Structure determination of the 270MHz of the obtained compounds was carried out using 1 H-NMR (JEOL GSH-270), FD-mass analysis (JEOL SX-102A), metal content analysis (it is analysis;SHIMADZU ICPS-8000 after dry incineration and the aqua-fortis dissolution and by the ICP method), etc.

[0254]

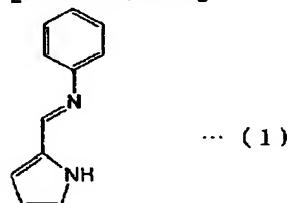
[The synthetic example 1] Composition of a ligand precursor (1): Ethanol 150ml, aniline 5.0g (53mmol), and pyrrole 2-carboxy aldehyde 5.1g (53mmol) were

inserted in the 300ml reactor which fully carried out the nitrogen purge, and churning was further continued at the room temperature after adding 1ml of formic acid for 24 hours. 6.0g (34.9mmol, 66% of yield) of white solid-states was obtained by carrying out vacuum concentration of the obtained reaction mixture, removing a solvent and carrying out silica gel column purification. The analysis result of this white solid-state is shown below.

[0255] 1 H-NMR(CDCl₃): 6.30 (dd, 1H), 6.69 (d, 1H) and 6.89 (d, 1H), and 7.1– 7.5 (m, 5H), 8.29 (s, 1H), and the 9.85(brs, 1H) FD-mass analysis: 170 above-mentioned result show that a white solid-state is a compound (ligand precursor (1)) shown by the following formula (1).

[0256]

[Formula 63]

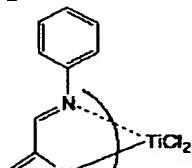


[0257] Composition of a transition-metals compound (1-A): 16ml of diethylether solutions with which 1.04g (1) (6.08mmol) of ligand precursors is contained was fully cooled at -78 degree C in desiccation and the 100ml reactor which carried out the argon permutation, and the temperature up of the 4.2ml of the hexane solutions which contain n-BuLi in this solution 6.08 mmols was slowly carried out to the room temperature after dropping. This solution was slowly dropped at the mixed solution (6.08ml (0.5 mmol/ml titanium-tetrachloride concentration) of heptane solutions of a titanium tetrachloride, and diethylether 16ml cooled at -78 degrees C). Churning was continued after dropping termination, carrying out a temperature up to a room temperature slowly. After agitating at a room temperature furthermore for 8 hours, this reaction mixture was filtered with the glass filter, vacuum concentration of the filtrate was carried out and the depositing solid-state was dissolved in the methylene chloride at 5ml, and it added slowly, agitating hexane 10ml. The solid-state dark-brown by carrying out room temperature gentle placement of this mixed liquor deposited. This solid-state was carried out the ** exception with the glass filter, and 1.10g (2.40mmol, 79% of yield) of dark brown solid-states was obtained by carrying out reduced pressure drying after washing by the pentane. The analysis result of this dark brown solid-state is shown below.

[0258] 1 H-NMR(CDCl₃): 6.0–7.9 (m, 16H), 7.80(s, 2H) FD-mass analysis: 456 (M⁺) elemental analysis : Ti; 10.4% (10.5%) As for inside, the calculated-value above-mentioned result shows that a dark brown solid-state is a compound (transition-metals compound (1-A)) shown by the following formula (1-A).

[0259]

[Formula 64]





... (1-A)

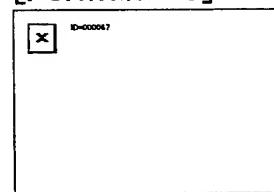
[0260]

[The synthetic example 2] Composition of a ligand precursor (2): Ethanol 150ml, cyclohexylamine 5.22g (52.6mmol), and pyrrole 2-carboxy aldehyde 5.0g (52.6mmol) were inserted in the 300ml reactor which fully carried out the nitrogen purge, cyclohexylamine and a pyrrole 2-carboxy aldehyde were dissolved in ethanol, and churning was continued at the room temperature for 24 hours. 8.88g (50.4mmol, 96% of yield) of dark brown oil was obtained by carrying out vacuum concentration of the reaction mixture, and carrying out solvent removal and a vacuum drying. The analysis result of this dark brown oil is shown below.

[0261] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 1.1–1.9 (m, 10H), 3.0–3.2 (m, 1H), 6.21 (dd, 1H), 6.48 (d, 1H), 6.89 (d, 1H), 8.13 (s, 1H), and the 8.35(brs, 1H) FD-mass analysis:176 above-mentioned result show that dark brown oil is a compound (ligand precursor (2)) shown by the following formula (2).

[0262]

[Formula 65]



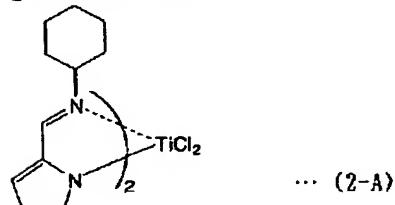
[0263] Composition of a transition-metals compound (2-A): Among desiccation and the 100ml reactor which carried out the argon permutation, 25ml of diethylether solutions containing 1.02g (4) (5.78mmol) of ligand precursors was cooled at -78 degree C, and the temperature up of the 3.8ml of the hexane solutions which contain n-BuLi 6.08 mmols was fully slowly carried out to the room temperature after dropping. This solution was slowly dropped at 5.78ml (0.5 mmol/ml titanium-tetrachloride concentration) of heptane solutions of a titanium tetrachloride and the diethylether 25ml mixed solution which were cooled at -78 degrees C. Churning was continued after dropping termination, carrying out a temperature up to a room temperature slowly. After agitating at a room temperature furthermore for 8 hours, this reaction mixture was filtered with the glass filter, vacuum concentration of the filtrate was carried out and the depositing solid-state was dissolved in the methylene chloride at 5ml, and it added slowly, agitating hexane 10ml. The black solid-state deposited by carrying out room temperature gentle placement of this mixed liquor. This solid-state was carried out the ** exception with the glass filter, and 0.52g (1.11mmol, 38% of yield) of black solid-states was obtained by carrying out reduced pressure drying after washing by the hexane. The analysis result of this black solid-state is shown below.

[0264] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 0.7–2.7 (m, 22H), 6.28 (dd, 2H), 6.60 (d, 2H) and 7.80 (d, 2H), 8.00(s, 2H) FD-mass analysis:468 (M+) elemental analysis : Ti;17.8% (17.8) () As for inside, the calculated-value above-mentioned result shows that a black solid-state is a compound (transition-metals compound (2-A)) shown by the

SOLID STATE IS A COMPOUND (A) TRANSITION METALS COMPOUND (2-A) SHOWN BY THE following formula (2-A).

[0265]

[Formula 66]



[0266]

[Example 1] Cyclohexane 235ml was inserted in the glass autoclave of 500ml of content volume which fully carried out the nitrogen purge, and the liquid phase and a gaseous phase were saturated with the ethylene of the flow rate of 50l. / hr. then, this autoclave -- 10g tetracyclo [- 4. -- the transition-metals compound (2-A) was successively added for 4.0.12, 5.17, 10]–3-dodecen (it is hereafter written as "TD"), and methyl aluminoxane (MAO) 0.005 mmols 1.25 mmols by aluminum atom conversion, and the polymerization was started. After [which is shown in Table 1 by the bottom 25 degree-C ordinary pressure of an ethylene gas ambient atmosphere] carrying out a time amount reaction, the polymerization was suspended by adding a small amount of isobutyl alcohol. After polymerization termination, the reactant was supplied to the acetone / methanol (respectively 500ml) mixed solvent which added 5ml concentrated hydrochloric acid, and the polymer was filtered with the glass filter after stirring after the whole-quantity deposit. After carrying out reduced pressure drying of the polymer in 130 degrees C and 10 hours, ethylene / TD copolymer was obtained. The result is shown in the following table 1. It was very narrow at molecular-weight-distribution $M_w/M_n=1.17$.

(1) the molecular weight of the obtained polymer, and molecular weight distribution -- GPC measurement was performed on the following conditions.

[0267] Equipment: GPC Alliance2000 (Waters)

column: -- TSKgel GMH6-HT x 2+TSKgel GMH6-HTLx2 (total 30cmx 4 and TOSOH (CORP.)) detector: -- differential refractometer measurement solvent: -- o-dichlorobenzene measurement flow rate: -- 1 mL/min measurement temperature: -- 140-degree-C sample injection rate: -- 500microL standard-substance: -- mono dispersion polystyrene x16 (TOSOH CORP.)

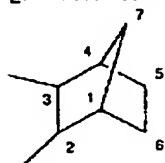
(2) It asked for the annular olefin content by ^{13}C -NMR analysis of the monomer presentation ratio ** polymer in the obtained polymer, and the correlation type of T_g by DSC (differential scanning calorimeter) measurement. The annular olefin content was computed using this correlation type from T_g by DSC measurement.

measurement [of the annular olefin content by ^{13}C -NMR]: -- equipment: -- JEOL make EX400 frequency: -- quantum [of 100.4MHzNB]: -- NB(mol %) = $1/3 \times [2x(\text{C}7) + (\text{C}1, \text{C}4) + (\text{C}2, \text{C}3)] / (\text{C}5, \text{C}6\&\text{ethylene}) \times 100$ -- here -- () -- an inner value expresses peak intensity. Respectively, it is C 2 and 3. 44–46.5ppmC 1 and 4 38.5–41ppmC7 30.5–32ppmC5, 6ðylene It is 27 to 30 ppm.

[0268] The number of C (carbon atom) is as in the following drawings.

[0269]

[Formula 67]

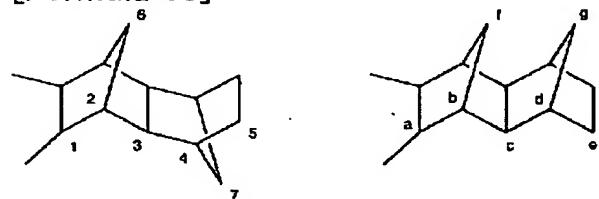


[0270]

quantum of TD TD (mol %) --- = --- (--- TD ---) --- /((TD)+(ethylene)) --- x --- 100
 --- here --- (--- TD ---) --- = ((3) + (c)) --- /--- two (ethylene) --- = --- [(29.5 to
 32.5 ppm) - (--- five ---) - (--- e ---) - (--- f ---)] --- /--- two --- = [(29.5 to
 32.5 ppm) -(TD)-(c)/2]/2 --- here --- () --- an inner value expresses peak
 intensity. It is C, respectively (3). 51.0ppmC (c) The number of 54.5ppmC
 (carbon atom) is as in the following drawings.

[0271]

[Formula 68]



[0272] Measurement of Tg: Tg of the obtained polymer asked by performing DSC measurement on condition that the following.

Equipment: Shimadzu DSC-60 Measuring condition: Quench the sample held for 5 minutes at 300 degrees C to 0 degree C, and it is a programming rate after that. In the process which carries out a temperature up, Tg was calculated to 250 degrees C by 20 degrees C / min.

[0273]

[Examples 2-10] An alpha olefin and annular olefin copolymerization were performed on conditions as shown in Table 1. The result was summarized in Table 1. The alpha olefin and the annular [all] olefine copolymer with narrow molecular weight distribution were obtained.

[0274]

[The examples 1-3 of a comparison] An alpha olefin and annular olefin copolymerization were performed on conditions as shown in Table 2 using the vanadium catalyst (VOCl₃) and the metallocene catalyst (Cp₂ZrCl₂, Et(Ind)ZrCl₂). The result was summarized in Table 2. The molecular weight distribution of an alpha olefin and an annular olefine copolymer from which it was obtained in any case were the things exceeding 1.8.

[0275]

[Table 1]

表 1

	α -オレフィン/H ₂ 流量 (L/h)	現状オレフィン	仕込量 (g)	錯体	重合溶媒	収量 (g)	重合活性	Mn (万)	Mw (万)	Mw/Mn	環状オレフィン含有量 (mol%)
実施例 1	C2/H ₂ =50/0	TD	10	2	C-C6	1.35	811	31.0	36.1	1.17	44

実施例 2	C ₂ /H ₂ =50/0	T D	5	2	C-C6	1.26	754	38.6	46.7	1.21	40
実施例 3	C ₂ /H ₂ =50/5	T D	10	2	C-C6	1.07	641	2.1	3.2	1.55	43
実施例 4	C ₂ /H ₂ =50/10	T D	10	2	C-C6	0.77	463	1.1	1.9	1.64	43
実施例 5	C ₂ /H ₂ =50/5	T D	2.5	2	C-C6	1.19	715	3.1	4.9	1.57	35
実施例 6	C ₂ /H ₂ =50/0	T D	10	1	C-C6	0.20	122	4.4	5.4	1.24	45
実施例 7	C ₂ /H ₂ =50/0	T D	10	2	C-C6	0.82	986	16.3	17.7	1.08	44
実施例 8	C ₂ /H ₂ =50/0	T D	5	2	Tol	3.00	1798	68.1	83.8	1.23	29
実施例 9	C ₂ /H ₂ =50/0	T D	10	2	C-C6	0.720	432	12.8	22.3	1.74	45
実施例 10	C ₂ /H ₂ =50/0	N B	10	2	C-C6	2.79	1676	67.7	87.0	1.28	42

C₂ : エチレン、T D : テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、N B : ビシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン

C-C6 : シクロヘキサン、Tol : トルエン、235mL

錯体の仕込み量 : 0.005mmol

重合活性の単位 : g-ポリマー-mmol-cat·h、環状オレフィン含有量の単位 : mol%

重合温度 : 25°C (実施例9のみ50°C)、重合時間 : 20分 (実施例7のみ10分)、助触媒 : MAO 1.25mmol

[0276]

[Table 2]

表 2

	α-オレフィン/H ₂ 流量 (L/h)	触媒	収量 (g)	重合活性	Mn (万)	Mw (万)	Mw/Mn	環状オレフィン含有量 (mol%)
比較例 1	C ₂ /H ₂ =50/0	VOCl ₃	0.21	125	10.2	42.5	4.15	34.4
比較例 2	C ₂ /H ₂ =50/0	Cp ₂ ZrCl ₂	0.02	12	8.7	18.5	2.12	12.5
比較例 3	C ₂ /H ₂ =50/0	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	0.92	550	31.8	64.0	2.01	11.6

助触媒 : エチルアルミニウムセスキクロライド1mmol (比較例1)、MAO 1.25mmol (比較例2、3)

C₂ : エチレン

環状オレフィン : T D (テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン) 10g

Cp₂ZrCl₂ : ピス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド

Et(Ind)₂ZrCl₂ : エチレンピス (インデニル) ジルコニウムジクロリド

重合溶媒 : シクロヘキサン、235mL

触媒の仕込み量 : 0.005mmol

重合活性の単位 : g-ポリマー-mmol-cat·h、環状オレフィン含有量 (環状オレフィン由来の構成単位の含有量) の単位 : mol%

重合温度 : 25°C、重合時間 : 20分。

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-332312
(P2002-332312A)

(43) 公開日 平成14年11月22日 (2002.11.22)

(51) Int.Cl.
C 0 8 F 210/00
4/60
232/00

識別記号

F I
C 0 8 F 210/00
4/60
232/00

テマコード(参考)
4 J 0 2 8
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L. 公開請求 (全 56 頁)

(21) 出願番号

特願2001-278682(P2001-278682)

(22) 出願日

平成13年9月13日 (2001.9.13)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 吉田 育紀

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
式会社内

(72) 発明者 斎藤 純治

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
式会社内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

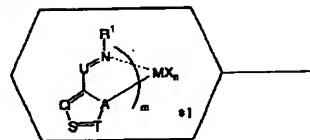
(54) 【発明の名称】 α -オレフィン・環状オレフィン共重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

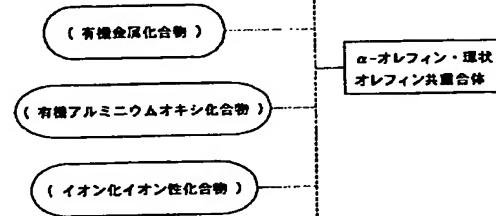
【課題】分子量分布が非常に狭い α -オレフィン・環状オレフィン共重合体を提供すること。この α -オレフィン・環状オレフィン共重合体を高い重合活性で製造する方法を提供すること。

【解決手段】 α -オレフィン・環状オレフィン共重合体は、(A) 炭素原子数が2~30の直鎖状または分岐状の α -オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも1種の構成単位と、(B) 環状オレフィンに由来する構成単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の構成単位とからなる α -オレフィン・環状オレフィン共重合体であって、(a) GPCにより求められる M_w/M_n が $1.0 < (M_w/M_n) \leq 1.8$ であり、(b) 重量平均分子量(M_w)が $1,000 \leq M_w \leq 5,000,000$ であり、かつ(c) α -オレフィンに由来する構成単位と環状オレフィンに由来する構成単位とのモル比が9/1~20/80である。

(A) 遷移金属成分



(B) 有機金属成分



(C) 第三成分

(担体)

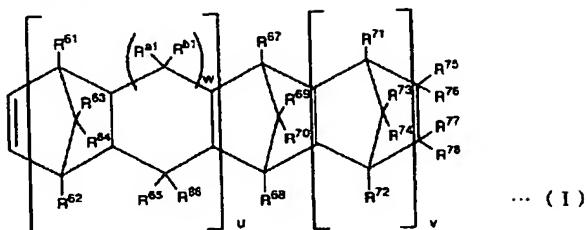
s1: Mは第3~11族原子 UはR²-C、N、P AはN、P
QはR²-C、N、P SはR⁴-C、N、P
TはR⁵-C、N、P mは2~6。
R¹~R⁵は水素、炭化水素基、ケイ素含有基等
(但しMが第6族原子の場合、R¹は、芳香族炭化水素基ではない。)
nはMの価数を満たす数 Xはハロゲン、炭化水素基等

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 炭素原子数2～30の直鎖状または分岐状の α -オレフィンに由来する構成単位と、(B)

下記一般式(I)

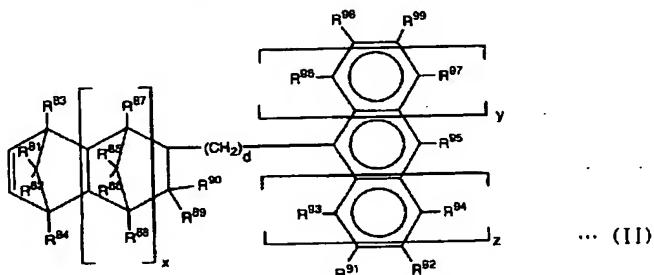
【化1】



(式(I)中、uは0または1であり、vは0または1の整数であり、wは0または1であり、R⁶¹～R⁷⁸ならびにR^{a1}およびR^{b1}は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、R⁷⁵～R⁷⁸は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつ該単環または多環が二重結合を成していてもよく、かつ該単環または多環が二重結合を

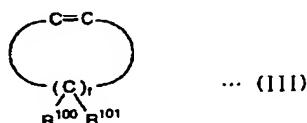
有していてもよく、またR⁷⁵とR⁷⁶とで、またはR⁷⁷とR⁷⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい。)で表される環状オレフィンに由来する構成単位、下記一般式

【化2】



(式(II)中、xおよびdは0または1以上の整数であり、yおよびzは0、1または2であり、R⁸¹～R⁹⁹は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、R⁸⁹およびR⁹⁰が結合している炭素原子と、R⁹³が結合している炭素原子またはR⁹¹が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよく、またy=z=0のとき、R⁹⁵とR⁹²またはR⁹⁵とR⁹⁹とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。)で表される環状オレフィンに由来する構成単位、および下記一般式(III)

【化3】

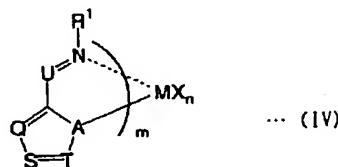


(式(III)中、R¹⁰⁰、R¹⁰¹は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭素原子数1～5の炭化水素基を示し、fは1≤f≤18である。)で表される環状オレフィンに由来する構成単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の構成単位とからなる α -オレフ

イン・環状オレフィン共重合体であって、(a) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.0<(Mw/Mn)≤1.8であり、(b) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した重量平均分子量(Mw)が1,000≤Mw≤5,000,000であり、かつ(c) α -オレフィンに由来する構成単位と、環状オレフィンに由来する構成単位とのモル比(α -オレフィン/環状オレフィン)が99/1～20/80の範囲にあることを特徴とするオレフィン・環状オレフィン共重合体。

【請求項2】 (A) 炭素原子数が2～30の直鎖状または分岐状の α -オレフィンと、(B) 上記一般式(I)で表される環状オレフィン、上記一般式(II)で表される環状オレフィン、および上記一般式(III)で表される環状オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも1種の環状オレフィンとを、(C) 下記一般式(IV)で表される遷移金属化合物と、(D)(D-1)有機金属化合物、(D-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(D-3)遷移金属化合物(C)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に共重合することにより得

られることを特徴とする請求項1に記載の α -オレフィン・環状オレフィン共重合体；



(式中、Mは、周期表第3～11族から選ばれる遷移金属原子を示し、
 Uは、置換基R²を有する炭素原子、窒素原子またはリン原子を示し、
 Aは、窒素原子またはリン原子を示し、
 Qは、置換基R³を有する炭素原子、窒素原子またはリン原子を示し、
 Sは、置換基R⁴を有する炭素原子、窒素原子またはリン原子を示し、
 Tは、置換基R⁵を有する炭素原子、窒素原子またはリン原子を示し、
 mは、2～6の整数を示し、
 R¹～R⁵は、互いに同一でも異なっていてもよく、Mが周期表第3～5族および第7～11族から選ばれる遷移金属原子のときには、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、グルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、Mが周期表第6族から選ばれる遷移金属原子のときには、R¹は水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、グルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、R²～R⁵は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、グルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、
 R¹～R⁵は、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、いずれか一つの配位子に含まれるR¹～R⁵のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR¹～R⁵のうちの1個の基とで結合基または単結合で形成してもよく、
 nは、Mの価数を満たす数であり、
 Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、グルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに連結して環を形成して

よい。)。

【請求項3】上記 α -オレフィンがエチレンであり、上記環状オレフィンがビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンおよび/またはテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセンである請求項1または2に記載のオレフィン・環状オレフィン共重合体。

【請求項4】 (A) 炭素原子数が2～30の直鎖状または分岐状の α -オレフィンと、(B) 請求項1に記載の一般式(I)で表される環状オレフィン、(C) 請求項1に記載の一般式(II)で表される環状オレフィン、および(D) 請求項1に記載の一般式(III)で表される環状オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも1種の環状オレフィンとを、(E) 請求項2に記載の一般式(IV)で表される遷移金属化合物と、(F) (F-1)有機金属化合物、(F-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(F-3)遷移金属化合物(C)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒の存在下に共重合することを特徴とする α -オレフィン・環状オレフィン共重合体の製造方法。

【請求項5】上記 α -オレフィンがエチレンであり、上記環状オレフィンがビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンおよび／またはテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセンである請求項4に記載の α -オレフィン・環状オレフィン共重合体の製造方法。

【請求項6】請求項1に記載の α -オレフィン・環状オレフィン共重合体を製造する請求項4または5に記載の α -オレフィン・環状オレフィン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、 α -オレフィン・環状オレフィン共重合体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、分子量分布が非常に狭い α -オレフィン・環状オレフィン共重合体およびその製造方法に関するものである。

[0002]

【発明の技術的背景】 α -オレフィンと特定の環状オレフィンとを共重合させて得られる環状オレフィン系共重合体は、光学特性、機械特性、熱特性などに優れ、しかもこれらのバランスがよいため、例えば光学メモリディスクや光学ファイバーなどの光学材料として用いられている。

【0003】このような環状オレフィン系共重合体は、従来可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とから形成されるバナジウム系触媒の存在下に、トルエン、シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素溶媒中で、または環状オレフィン自体を溶媒として、 α -オレフィンと特定の環状オレフィンとを共重合させることにより製造されている。しかし、このようなバナジウム系触媒は重合活性が低く、環状オレフィン系共重

合体を高収率で得ることは困難であった。また、得られる環状オレフィン系共重合体は分子量分布が広く、組成分布も不均一で、高分子量の α -オレフィン成分が多く生成する等の問題点があった。

【0004】一方、メタロセンとアルミニノオキサンとかなる触媒は、環状オレフィンに対する重合活性に優れるということが特開昭61-221206号公報、特開平5-9223号公報、特開平5-320258号公報、特開平8-3230号公報などに示されている。しかし、このようなジルコニウム化合物とアルミニノオキサンとかなる触媒は、シングルサイト触媒であり、得られる重合体は分子量分布が狭く、バナジウム系触媒で得られるよりも均一な組成分布を有する重合体が得られるが、環状オレフィンの取り込み効率が悪く、目的の環状オレフィン共重合体を得るために環状オレフィンを多量に仕込まなければならないという問題点がある。また、この触媒は非常に高価であるという問題がある。

【0005】このため、 α -オレフィンと特定の環状オレフィンとを、高い重合活性で共重合することができ、しかも分子量分布が非常に狭い環状オレフィン系共重合体およびこのような環状オレフィン系共重合体を製造し得るような安価な触媒および環状オレフィン系共重合体

の製造方法の出現が望まれていた。本発明者らは、上記のような従来技術に鑑みて研究した結果、特定の遷移金属化合物と、有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物または遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒が、 α -オレフィンと環状オレフィンとの共重合活性に優れ、しかも分子量分布が狭い共重合体を与えることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】

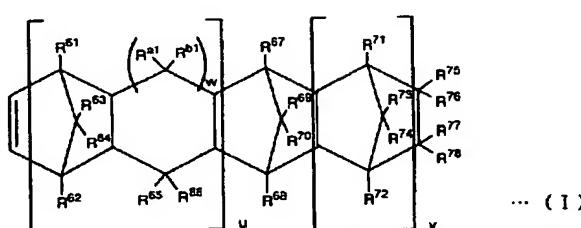
【発明の目的】すなわち本発明は、分子量分布が非常に狭い α -オレフィン・環状オレフィン共重合体を提供することを目的とするとともに、このような α -オレフィン・環状オレフィン共重合体を高い重合活性で製造する方法を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明に係る α -オレフィン・環状オレフィン共重合体は、(A) 炭素原子数が2~30の直鎖状または分岐状の α -オレフィンに由来する構成単位と、(B) 下記一般式(I)

【0008】

【化5】

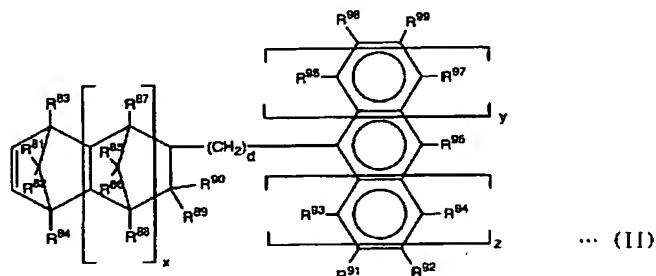


【0009】(式(I)中、uは0または1であり、vは0または正の整数であり、wは0または1であり、R₆₁~R₇₈ならびにR^{a1}およびR^{b1}は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、R⁷⁵~R⁷⁸は、互いに結合して单環または多環を形成していてもよく、かつ該单環または多環が

二重結合を有していてもよく、またR⁷⁵とR⁷⁶とで、またはR⁷⁷とR⁷⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい)で表される環状オレフィンに由来する構成単位、下記一般式(II)

【0010】

【化6】



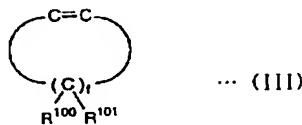
【0011】(式(II)中、xおよびdは0または1以上の整数であり、yおよびzは0、1または2であり、R⁸¹~R⁹⁹は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化

水素基またはアルコキシ基であり、R⁸⁹およびR⁹⁰が結合している炭素原子と、R⁹³が結合している炭素原子またはR⁹¹が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1~3のアルキレン基を介して結合していても

よく、また $y = z = 0$ のとき、 R^{95} と R^{92} または R^{95} と R^{99} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成してもよい) で表される環状オレフィンに由来する構成単位、および下記一般式 (III)

【0012】

【化7】

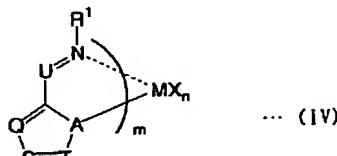


【0013】(式 (III) 中、 R^{100} 、 R^{101} は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭素原子数 1 ~ 5 の炭化水素基であり、 f は $1 \leq f \leq 18$ である。) で表される環状オレフィンに由来する構成単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構成単位とからなる α -オレフィン・環状オレフィン共重合体であつて、(a) ゲルバーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が $1.0 < (M_w/M_n) \leq 1.8$ であり、(b) ゲルバーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した重量平均分子量 (M_w) が $1,000 \leq M_w \leq 5,000,000$ であり、かつ (c) α -オレフィンに由来する構成単位と、環状オレフィンに由来する構成単位とのモル比 (α -オレフィン / 環状オレフィン) が $99/1 \sim 20/80$ の範囲であることを特徴としている。

【0014】本発明に係る α -オレフィン・環状オレフィン共重合体は、例えば (A) 炭素原子数が 2 ~ 30 の直鎖状または分岐状の α -オレフィンと、(B) 上記一般式 (I) で表される環状オレフィン、上記一般式 (II) I) で表される環状オレフィン、および上記一般式 (II) I) で表される環状オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の環状オレフィンとを、(C) 下記一般式 (IV) で表される遷移金属化合物と、(D) (D-1) 有機金属化合物、(D-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (D-3) 遷移金属化合物 (C) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に共重合することにより得られる α -オレフィン・環状オレフィン共重合体である。

【0015】

【化8】



【0016】(式中、M は、周期表第 3 ~ 11 族から選

ばれる遷移金属原子を示し、U は、置換基 R^2 を有する炭素原子、窒素原子またはリン原子を示し、A は、窒素原子またはリン原子を示し、Q は、置換基 R^3 を有する炭素原子、窒素原子またはリン原子を示し、S は、置換基 R^4 を有する炭素原子、窒素原子またはリン原子を示し、T は、置換基 R^5 を有する炭素原子、窒素原子またはリン原子を示し、m は、2 ~ 6 の整数を示し、 R^1 ~ R^5 は、互いに同一でも異なっていてもよく、M が周期表第 3 ~ 5 族および第 7 ~ 11 族から選ばれる遷移金属原子のときには、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、M が周期表第 6 族から選ばれる遷移金属原子のときには、 R^1 は水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 R^2 ~ R^5 は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 R^1 ~ R^5 は、これらのうちの 2 個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、いずれか一つの配位子に含まれる R^1 ~ R^5 のうちの 1 個の基と、他の配位子に含まれる R^1 ~ R^5 のうちの 1 個の基とで結合基または単結合を形成してもよく、n は、M の価数を満たす数であり、X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、n が 2 以上の場合は、X で示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、また X で示される複数の基は互いに連結して環を形成してもよい。)。

【0017】本発明に係る α -オレフィン・環状オレフィン共重合体では、上記 α -オレフィンがエチレンであり、上記環状オレフィンがビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エンおよび/またはテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセンであることが好ましい。本発明に係る α -オレフィン・環状オレフィン共重合体の製造方法は、

(A) 炭素原子数が 2 ~ 30 の直鎖状または分岐状の α -オレフィンと、(B) 上記一般式 (I) で表される環状オレフィン、上記一般式 (II) で表される環状オレフィン、および上記一般式 (III) で表される環状オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の環状オレフィンとを、(C) 上記一般式 (IV) で表される遷移金属化合物と、(D) (D-1) 有機金属化合物、(D-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (D-3) 遷移金属化合物 (C) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれ

る少なくとも1種の化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に共重合することを特徴としている。

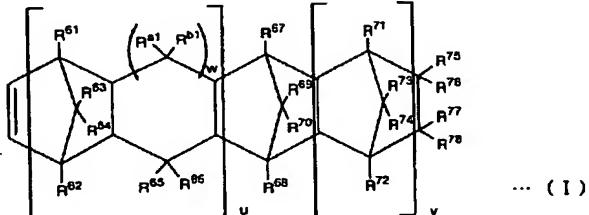
【0018】本発明に係る α -オレフィン・環状オレフィン共重合体の製造方法では、上記 α -オレフィンがエチレンであり、上記環状オレフィンがビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンおよび/またはテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセンであることが好ましい。本発明に係る α -オレフィン・環状オレフィン共重合体の製造方法では、上記(a)、(b)および(c)の要件を満たす α -オレフィン・環状オレフィン共重合体を製造することが好ましい。

【0019】

【発明の具体的な説明】以下、本発明における α -オレフィン・環状オレフィン共重合体およびその製造方法について具体的に説明する。本発明に係る α -オレフィン・環状オレフィン共重合体は、(A) 炭素原子数が2～30の直鎖状または分岐状の α -オレフィンに由来する構成単位と、(B) 下記一般式(I)で表される環状オレフィンに由来する構成単位、下記一般式(II)で表される環状オレフィンに由来する構成単位、および下記一般式(III)で表される環状オレフィンに由来する構成単位からなる群より選ばれる少なくとも1種の構成単位とからなる。

【0020】まず、これらの α -オレフィン、環状オレフィンについて説明する。

(A) α -オレフィンに由来する構成単位



【0024】式(I)中、uは0または1であり、vは0または正の整数であり、wは0または1である。なおwが1の場合には、wを用いて表される環は6員環となり、wが0の場合には、この環は5員環となる。 R^{61} ～ R^{78} ならびに R^{a1} および R^{b1} は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。

【0025】ここで、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。また炭化水素基としては、通常、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0026】より具体的には、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、アミル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシルなど

本発明に係る α -オレフィン・環状オレフィン共重合体を形成する α -オレフィンに由来する構成単位(A)は、下記のような炭素原子数が2～30の直鎖状または分岐状の α -オレフィンに由来する構成単位である。

【0021】炭素原子数が2～30の直鎖状または分岐状の α -オレフィンとして具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペントン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペントン、3-エチル-1-ペントン、4-メチル-1-ペントン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペントン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらのなかでは、エチレンとプロピレンが好ましく、エチレンが特に好ましい。これらの α -オレフィンに由来する構成単位は、2種以上含まれていてよい。

【0022】(B) 環状オレフィンに由来する構成単位
本発明に係る α -オレフィン・環状オレフィン共重合体を形成する環状オレフィンに由来する構成単位(B)は、下記一般式(I)、(II)または(III)で表される環状オレフィンに由来する構成単位である。まず、一般式(I)で表される環状オレフィンについて説明する。

【0023】

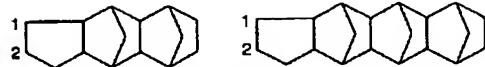
【化9】

が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、上記炭素原子数1～20のアルキル基に1個または複数のハロゲン原子が置換した基が挙げられる。

【0027】シクロアルキル基としては、シクロヘキシルなどが挙げられ、芳香族炭化水素基としてはフェニル、ナフチルなどが挙げられる。さらに上記一般式(I)において、 R^{75} と R^{76} とが、 R^{77} と R^{78} とが、 R^{75} と R^{77} とが、 R^{76} と R^{78} とが、 R^{75} と R^{78} とが、または R^{76} と R^{77} とがそれぞれ結合して(互いに共同して)、単環または多環の基を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環としては、具体的に以下のものが挙げられる。

【0028】

【化10】



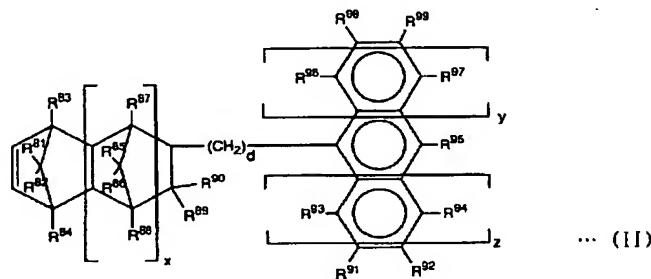
【0029】なお上記例示において、1または2の番号を付した炭素原子は、上記一般式(I)においてそれぞれR⁷⁵(R⁷⁶)またはR⁷⁷(R⁷⁸)が結合している炭素原子を表す。また、R⁷⁵とR⁷⁶とで、またはR⁷⁷とR⁷⁸とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数2～20のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な

例としては、エチリデン、プロピリデン、イソプロピリデンなどが挙げられる。

【0030】次に、一般式(II)で表される環状オレフィンについて説明する。

【0031】

【化11】



【0032】式(II)中、xおよびdは0または正の整数であり、yおよびzは0、1または2である。また、R⁸¹～R⁹⁹は、そぞりに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基である。ハロゲン原子としては、上記式(I)中のハロゲン原子と同じものを例示できる。

【0033】また脂肪族炭化水素基としては、炭素原子数1～20のアルキル基または炭素原子数3～15のシクロアルキル基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、アミル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシルなどが挙げられる。

【0034】シクロアルキル基としては、シクロヘキシルなどが挙げられる。芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、具体的には、フェニル、トリル、ナフチル、ベンジル、フェニルエチルなどが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ、

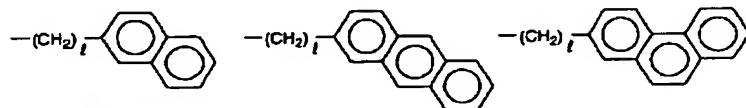
エトキシ、プロホキシなどが挙げられる。

【0035】ここで、R⁸⁹およびR⁹⁰が結合している炭素原子と、R⁹³が結合している炭素原子またはR⁹¹が結合している炭素原子とは、直接または炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち、上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、R⁸⁹とR⁹³とが、または、R⁹⁰とR⁹¹とが互いに共同して、メチレン基(-CH₂-)、エチレン基(-CH₂CH₂-)またはプロピレン基(-CH₂CH₂CH₂-)の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

【0036】さらに、y=z=0のとき、R⁹⁵とR⁹²またはR⁹⁵とR⁹⁹とは互いに結合して单環または多環の芳香族環を形成していてもよい。具体的には、y=z=0のとき、R⁹⁵とR⁹²とにより形成される以下のような芳香族環が挙げられる。

【0037】

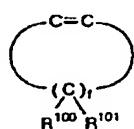
【化12】



【0038】ここで、1は上記一般式(II)におけるdと同じである。次に、一般式(III)で表される環状オレフィンについて説明する。

【0039】

【化13】



【0040】式 (III) 中、 R^{100} と R^{101} は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子または炭素原子数 1～5 の炭化水素基であり、また f は $1 \leq f \leq 18$ である。炭素原子数 1～5 の炭化水素基としては好ましくはアルキル基、ハログン化アルキル基またはシクロアルキル基を挙げることができる。これらの具体例は上記式 (I) の $R^{61} \sim R^{78}$ の具体例から明らかであろう。

【0041】上記のような一般式 (I)、(II) または (III) で表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビシクロ-2-ヘプテン誘導体（ビシクロヘプト-2-エン誘導体）、トリシクロ-3-デセン誘導体、トリシクロ-3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ-3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ペントデセン誘導体、ペンタシクロペントデカジエン誘導体、ペンタシクロ-3-ペントデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ-5-ドコセン誘導体、ノナシクロ-5-ペントコセン誘導体、ノナシクロ-6-ヘキサコセン誘導体、シクロペントジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体、炭素数 3～20 のシクロアルキレン誘導体などが挙げられる。

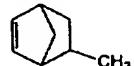
【0042】以下に、上記一式 (I)、(II) または (III) で表される環状オレフィンの具体的な例を示す。

【0043】
【化14】

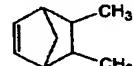
ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



5-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



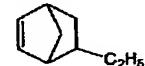
5,6-ジメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



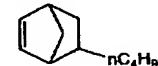
1-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



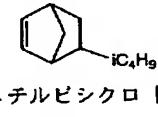
5-エチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



5-n-ブチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



5-イソブチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



7-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



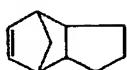
などのビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン誘導体；

【0044】

【化15】

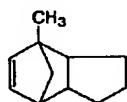
【0045】

トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン



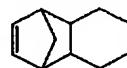
【化16】

2-メチルトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン

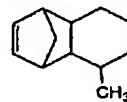


などのトリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] -3-デセン誘導体：

トリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセン

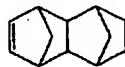


7-メチルトリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセン

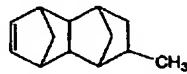


などのトリシクロ [4.4.0.1^{2,5}] -3-ウンデセン誘導体：

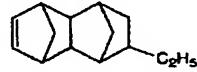
テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5,1^{7,10}}] -3-ドデセン



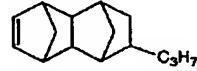
8-メチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5,1^{7,10}}] -3-ドデセン



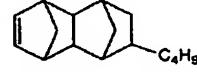
8-エチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5,1^{7,10}}] -3-ドデセン



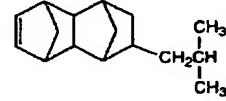
8-プロピルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5,1^{7,10}}] -3-ドデセン



8-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5,1^{7,10}}] -3-ドデセン



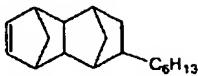
8-イソブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5,1^{7,10}}] -3-ドデセン



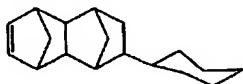
【0046】

【化17】

8-ヘキシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



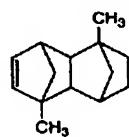
8-シクロヘキシルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



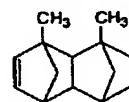
8-ステアリルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



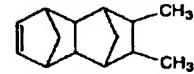
5,10-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



2,10-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



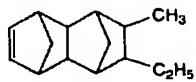
8,9-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



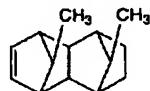
【0047】

【化18】

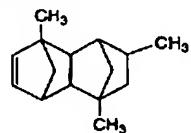
8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



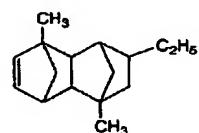
11, 12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



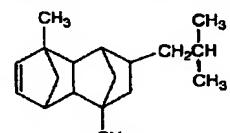
2, 7, 9-トリメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



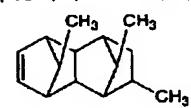
2, 7-ジメチル-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



9-イソブチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



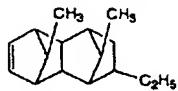
8, 11, 12-トリメチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



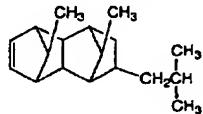
【0048】

【化19】

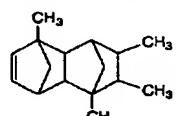
8-エチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン



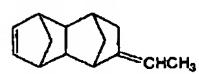
8-イソブチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン



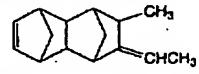
2, 7, 8, 9-テトラメチルテトラシクロ [4. 4. 0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン



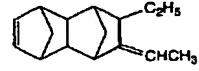
8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン



8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン



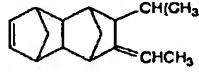
8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン



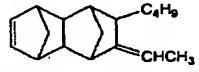
【0049】

【化20】

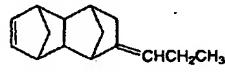
8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン



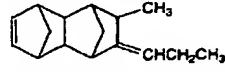
8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン



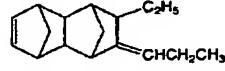
8-n-プロピリデンテトラシクロ [4. 4. 0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン



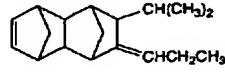
8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン



8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン



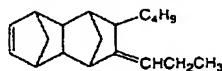
8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0.]^{2,5}, [7,10] -3-ドデセン



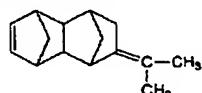
【0050】

【化21】

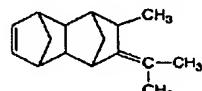
8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



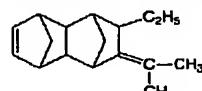
8-イソプロピリデンテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



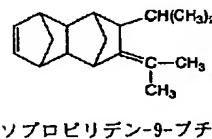
8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-イソプロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



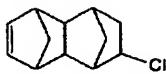
8-イソプロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



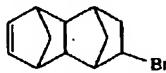
【0051】

【化22】

8-クロロテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-ブロモテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8-フルオロテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン



8,9-ジクロロテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン

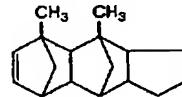


などのテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン誘導体；

ペンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] -4-ペンタデセン



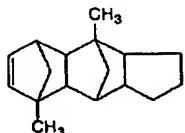
1,3-ジメチルペンタシクロ [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] -4-ペンタデセン



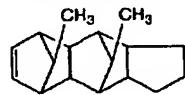
【0052】

【化23】

1, 6-ジメチルペントシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペンタデセン



14, 15-ジメチルペントシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペンタデセン

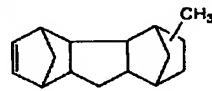


などのペントシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペンタデセン誘導体：

ペントシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペンタデセン

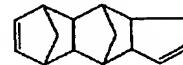


メチル置換ペントシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペンタデセン



などのペントシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペンタデセン誘導体：

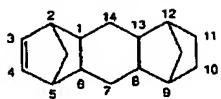
ペントシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4, 10-ペンタデカジエン



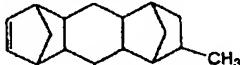
【0053】

などのペントシクロペンタデカジエン化物24】

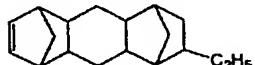
ベンタシクロ [8. 4. 0. |^{2.5}. |^{9.12}. 0^{8.13}] -3-ヘキサデセン



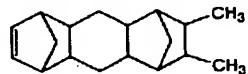
10-メチル-ベンタシクロ [8. 4. 0. |^{2.5}. |^{9.12}. 0^{8.13}] -3-ヘキサデセン



10-エチル-ベンタシクロ [8. 4. 0. |^{2.5}. |^{9.12}. 0^{8.13}] -3-ヘキサデセン

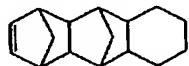


10, 11-ジメチル-ベンタシクロ [8. 4. 0. |^{2.5}. |^{9.12}. 0^{8.13}] -3-ヘキサデセン

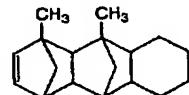


などのベンタシクロ [8. 4. 0. |^{2.5}. |^{9.12}. 0^{8.13}] -3-ヘキサデセン誘導体：

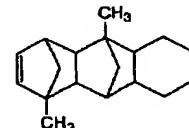
ベンタシクロ [6. 6. 1. |^{3.6}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘキサデセン



1, 3-ジメチルベンタシクロ [6. 6. 1. |^{3.6}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘキサデセン



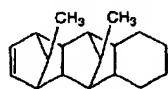
1, 6-ジメチルベンタシクロ [6. 6. 1. |^{3.6}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘキサデセン



【0054】

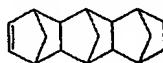
【化25】

15, 16-ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン

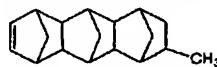


などのペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体；

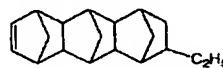
ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン



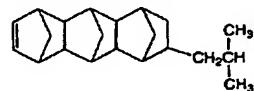
11-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン



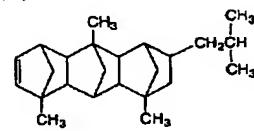
11-エチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン



11-イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン



1, 6, 10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン

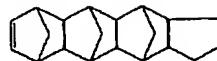


などのヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘプタデセン誘導体；

【化 2 6】

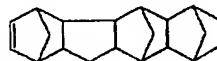
【0055】

ヘプタシクロ [8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}] -5-エイコセン

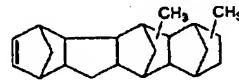


などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体：

ヘプタシクロ [8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}] -4-エイコセン



ジメチル置換ヘプタシクロ [8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}] -4-エイコセン

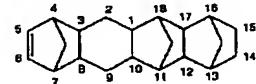


などのヘプタシクロ [8.7.0.1^{3,6}.1^{10,17}.1^{12,15}.0^{2,7}.0^{11,16}] -4-エイコセン誘導体

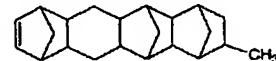
ヘプタシクロ [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン



ヘプタシクロ [8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン



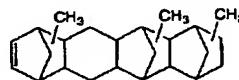
14-メチル-ヘプタシクロ [8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン



【0056】

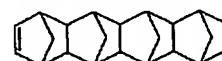
【化27】

トリメチル置換ヘプタシクロ [8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ヘンエイコセン

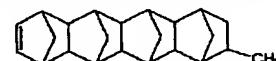


などのヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体：

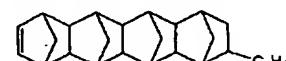
オクタシクロ [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ドコセン



14-メチルオクタシクロ [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ドコセン



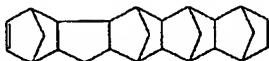
14-エチルオクタシクロ [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ドコセン



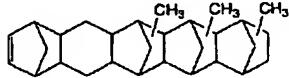
などのオクタシクロ [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}] -5-ドコセン誘導体：

【化28】

ノナシクロ [10, 9, 1, 1^{4,7}, 1^{13,20}, 1^{15,18}, 0^{2,10}, 0^{3,8}, 0^{12,21}, 0^{14,19}] -5-ペンタコセン

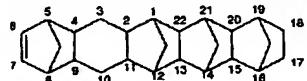


トリメチル置換ノナシクロ [10, 9, 1, 1^{4,7}, 1^{13,20}, 1^{15,18}, 0^{2,10}, 0^{3,8}, 0^{12,21}, 0^{14,19}] -5-ペンタコセン



などのノナシクロ [10, 9, 1, 1^{4,7}, 1^{13,20}, 1^{15,18}, 0^{2,10}, 0^{3,8}, 0^{12,21}, 0^{14,19}] -5-ペンタコセン誘導体；

ノナシクロ [10, 10, 1, 1^{5,8}, 1^{14,21}, 1^{16,19}, 0^{2,11}, 0^{4,9}, 0^{13,22}, 0^{15,20}] -6-ヘキサコセン



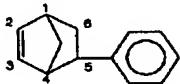
などのノナシクロ [10, 10, 1, 1^{5,8}, 1^{14,21}, 1^{16,19}, 0^{2,11}, 0^{4,9}, 0^{13,22}, 0^{15,20}] -6-ヘキサコセン誘導体；

【0058】

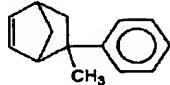
【化29】

そしてさらには、

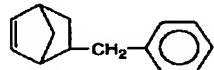
5-フェニル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン



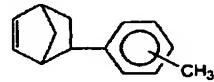
5-メチル-5-フェニル [2, 2, 1] ヘプト-2-エン



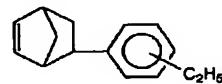
5-ペンジル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン



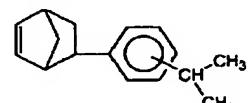
5-トリル-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン



5-(エチルフェニル)-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン



5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン



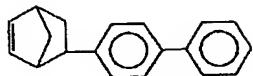
【0059】

【化30】

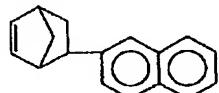
【0060】

5-(ビフェニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

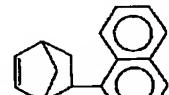
【化31】



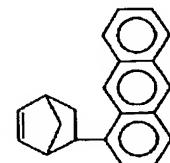
5-(β -ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



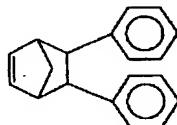
5-(α -ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



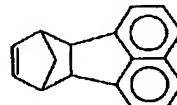
5-(アントラセニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



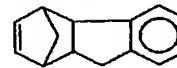
5,6-ジフェニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



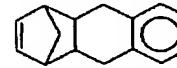
シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物



1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン



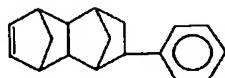
1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン



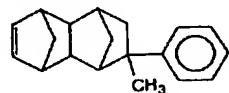
【0061】

【化32】

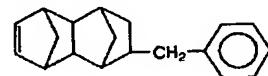
8-フェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



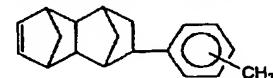
8-メチル-8-フェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



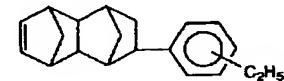
8-ベンジル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



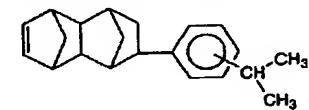
8-トリル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-(エチルフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



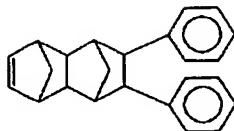
8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



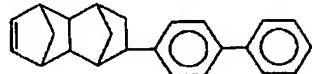
【0062】

【化33】

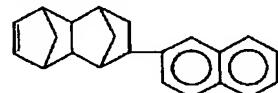
8, 9-ジフェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



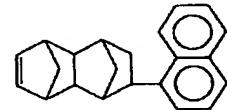
8-(ビフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



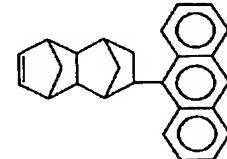
8-(β -ナフチル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-(α -ナフチル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



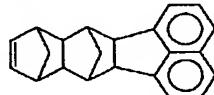
8-(アントラセニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



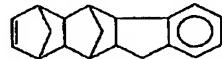
【0063】

【化34】

(シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物)にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物



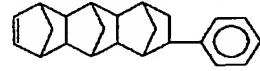
11,12-ベンゾ-ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン



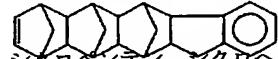
11,12-ベンゾ-ペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン



11-フェニル-ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン



14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-エイコセン



【0064】シクロブテン、シクロベンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シ

クロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、シクロエイコセンなど。この中では、ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプ

テン誘導体、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン誘導体およびヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7,9,14}]-4-ヘプタデセン誘導体が好ましく、特にビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンが好ましい。

【0065】上記のような一般式(I)または(II)で表される環状オレフィンは、シクロペンタジエンと対応する構造を有するオレフィン類とをディールス・アルダー反応させることによって製造することができる。これらの一般式(I)、(II)または(III)で表される環状オレフィンに由来する構成単位は、2種以上含まれていてもよい。

【0066】(α-オレフィン・環状オレフィン共重合体の分子量分布)本発明に係るα-オレフィン・環状オレフィン共重合体のゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めた分子量分布(M_w/M_n)は、通常 $1.0 < (M_w/M_n) \leq 1.8$ 、好ましくは $1.0 < (M_w/M_n) \leq 1.7$ 、より好ましくは $1.0 < (M_w/M_n) \leq 1.6$ の範囲にある。

【0067】α-オレフィン・環状オレフィン共重合体の(M_w/M_n)が上記範囲内にあると、製造が容易であり、組成分布の均一性に優れる傾向がある。なお、分子量分布とはGPCにより測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)を示す。本発明ではα-オレフィン・環状オレフィン共重合体の分子量、分子量分布については、以下のような条件でGPC測定を行うことにより求めた。

【0068】

装置: GPC Alliance2000 (Waters社)

カラム: TSKgel GMH6-HT × 2 + TSKgel GMH6-HTL × 2
(計30cm × 4本、東ソー社)

検出器: 示差屈折計

測定溶媒: α-ジクロロベンゼン

測定流量: 1mL/min

測定温度: 140°C

試料注入量: 500μL

標準試料: 单分散ポリスチレン×16 (東ソー社)

(α-オレフィン・環状オレフィン共重合体の分子量)

本発明に係るα-オレフィン・環状オレフィン共重合体のGPCにより求めた重量平均分子量(M_w)は、 $1,000 \leq M_w \leq 5,000,000$ 、好ましくは、 $3,000 \leq M_w \leq 3,000,000$ 、より好ましくは $5,000 \leq M_w \leq 2,000,000$ 、さらに好ましくは $5,000 \leq M_w \leq 1,000,000$ の範囲にある。

【0069】α-オレフィン・環状オレフィン共重合体の重量平均分子量(M_w)が上記範囲内にあると、成形体とした場合に強度に優れ、成形加工性に優れる傾向がある。本明細書中における M_w は、前述のGPC条件で測定を行った場合の値である。

【0070】(α-オレフィン・環状オレフィン共重合

体の構成単位)本発明に係るα-オレフィン・環状オレフィン共重合体中のα-オレフィンに由来する構成単位(A)と、環状オレフィンに由来する構成単位とのモル比(α-オレフィン/環状オレフィン)は、20/80～99/1、好ましくは30/70～90/10の範囲、より好ましくは40/60～80/20の範囲、さらに好ましくは50/50～70/30の範囲である。

【0071】α-オレフィン・環状オレフィン共重合体中のα-オレフィン由来の構成単位と、環状オレフィン由来の構成単位とのモル比が上記範囲内にあると、α-オレフィン・環状オレフィン共重合体の特徴である、光学特性、機械特性、熱特性などに優れる傾向があり、製造が困難ではない。なお、ポリマー中の環状オレフィン含有量は、予めポリマーの¹³C-NMR分析による環状オレフィン含有量とDSC測定によるTgの相関式を求めておき、生成ポリマーのDSC測定-Tgからこの相関式を用いて環状オレフィン含有量を算出した。

【0072】α-オレフィン・環状オレフィン共重合体の製造方法

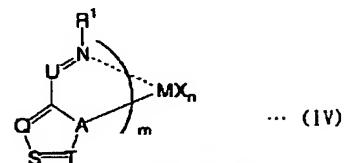
本発明に係るα-オレフィン・環状オレフィン共重合体は、上記炭素原子数が2～30の直鎖状または分岐状のα-オレフィンと、上記記一般式(I)で表される環状オレフィン、一般式(II)で表される環状オレフィン、および一般式(III)で表される環状オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも1種の環状オレフィンとを、例えは(C)下記一般式(IV)で表される遷移金属化合物と、(D)(D-1)有機金属化合物、(D-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(D-3)遷移金属化合物(C)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に共重合することにより製造することができる。

【0073】以下、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。

(C)遷移金属化合物 本発明において使用される遷移金属化合物(C)は下記一般式(IV)で表される。

【0074】

【化35】



【0075】式中、Mは周期表第3～11族から選ばれる遷移金属原子(3族にはランタノイドも含まれる)を示し、好ましくは3～9族(3族にはランタノイドも含まれる)の金属原子であり、より好ましくは3～5族および9族から選ばれる遷移金属原子であり、特に好ましくは4族または5族から選ばれる遷移金属原子である。

具体的には、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウム、イットリウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウムなどであり、好ましくはスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、コバルト、ロジウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0076】なお、N……Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していくてもよい。Aは、窒素原子またはリン原子を示し、好ましくは窒素原子である。なお、A-Mは、一般的にはAと金属Mとの結合を示すが、本発明においては、ピロール基（Aが窒素である場合）が金属Mと η 結合をしている場合も含む。

【0077】Uは、置換基R²を有する炭素原子（-(R²)C=）、窒素原子（-N=）またはリン原子（-P=）を示し、好ましくは置換基R²を有する炭素原子またはリン原子であり、さらに好ましくは置換基R²を有する炭素原子である。Qは、置換基R³を有する炭素原子（-(R³)C=）、窒素原子（-N=）またはリン原子（-P=）を示し、好ましくは置換基R³を有する炭素原子である。

【0078】Sは、置換基R⁴を有する炭素原子（-(R⁴)C=）、窒素原子（-N=）またはリン原子（-P=）を示し、好ましくは置換基R⁴を有する炭素原子である。Tは、置換基R⁵を有する炭素原子（-(R⁵)C=）、窒素原子（-N=）またはリン原子（-P=）を示し、好ましくは置換基R⁵を有する炭素原子である。mは、2～6の整数、好ましくは2～4の整数、さらに好ましくは2を示す。

【0079】R¹～R⁵は、互いに同一でも異なっていてもよく、Mが周期表第3～5族および第7～11族から選ばれる遷移金属原子のときには、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。

【0080】Mが周期表第6族から選ばれる遷移金属原子のときには、R¹は水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、R²～R⁵は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。

【0081】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。R¹を表す炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオベンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基などの脂肪族炭化水素基、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、2-メチルシクロヘキシル、2-tert-ブチルシクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペントジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素原子数5～30の環状不飽和炭化水素基などの脂環族炭化水素基、フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；トリル、iso-プロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-t-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などの芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0082】上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、このような炭化水素基としては、例えばトリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されてもよく、このような炭化水素基としては、例えばベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

【0083】さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコキシ基、アリロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドロジノ基、ヒドロゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアノ酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基；メルカブト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアノ酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル

基、スルフォネート基、スルフィネート基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファト基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基などで置換されていてもよい。

【0084】このように炭化水素基は、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基などで置換されていてもよいが、この場合、酸素含有基などの置換基は、その基を特徴づける原子団が、式(I)のNに直接結合しないことが望ましい。これらのうち、特に炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが好ましい。

【0085】またシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、2-メチル-シクロヘキシル、2-tert-ブチル-シクロヘキシル、ノルボルニル、アグマンチル、などの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基は α -オレフイン・環状オレフィン共重合活性のみならず、 α -オレフィン単独の重合活性も高まるため特に好ましい。

【0086】R²～R⁵を表す炭化水素基として具体的には、上記R¹を示す炭化水素基として例示したものと同じものが挙げられる。このような炭化水素基は、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基などで置換されていてもよいが、この場合、酸素含有基などの置換基は、その基を特徴づける原子団が、式(I)のU、Q、S、T、A中の炭素原子に直接結合しないことが望ましい。

【0087】これらのうち、特に炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが好ましい。

【0088】R¹～R⁵は、これらのうちの2個以上が互

いに連結して、環を形成することもできる。このような環としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基、および前記縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基が挙げられる。ヘテロ環式化合物残基は、基の中にヘテロ原子を1～5個含む環状の基であり、ヘテロ原子としてはO、N、S、P、Bが挙げられる。環としては例えば4～7員環の单環および多環、好ましくは5～6員環の单環および多環が挙げられる。具体的には、例えばピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物の残基、フラン、ピランなどの含酸素化合物の残基、チオフェンなどの含イオウ化合物の残基など、およびこれらの残基に、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0089】酸素含有基は、基中に酸素原子を1～5個含有する基であり、上記ヘテロ環化合物残基は含まれない。また、窒素原子、イオウ原子、リン原子、ハロゲン原子またはケイ素原子を含み、かつこれらの原子と酸素原子とが直接結合している基も酸素含有基には含まれない。酸素含有基として具体的には、例えばアルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、アルコキシ基、アリーロキシ基、アセトキシ基、カルボニル基、ヒドロキシ基などが好ましい。なお酸素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

【0090】窒素含有基は、基中に窒素原子を1～5個含有する基であり、上記ヘテロ環化合物残基は含まれない。窒素含有基として具体的には、例えばアミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドランノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアノ酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどが挙げられ、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ニトロ基、シアノ基が好ましい。なお、窒素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

【0091】ホウ素含有基は、基中に1～5個のホウ素原子を含む基であり、上記ヘテロ環化合物残基は含まれない。ホウ素含有基として具体的には、例えばボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基が挙げられ、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の炭化水素基が1～2個置換したボリル基または1～3個置換したボレート基が好ましい。炭化水素基が2個以上置換している場合には、各炭化水素は同一でも異なっていてもよい。

【0092】イオウ含有基は、基中にイオウ原子を1～5個含有する基であり、上記ヘテロ環化合物残基は含まれない。イオウ含有基として具体的には、例えばメルカブト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアノ酸エステル基、イソチアノ酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基、スルフォネート基、スルフィネート基などが挙げられ、スルフォネート基、スルフィネート基、アルキルチオ基、アリールチオ基が好ましい。なおイオウ含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

【0093】リン含有基は、基中に1～5のリン原子を含有する基であり、上記ヘテロ環化合物残基は含まれない。リン含有基として具体的には、例えばホスフィノ基、ホスホリル基、ホスホチオイル基、ホスホノ基などが挙げられる。ケイ素含有基は、基中に1～5のケイ素原子を含有する基であり、例えば炭化水素置換シリル基などのシリル基、炭化水素置換シロキシ基などのシロキシ基が挙げられる。具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル(ペントフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。なおケイ素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

【0094】ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。なお上記、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ホウ素含有基およびリン含有基は、その基を特徴づける原子団が、式(IV)のNや、U、Q、S、T、A中の炭素原子と直接結合するような基であることが好ましい。

【0095】次に上記で説明したR¹～R⁵の例について、より具体的に説明する。酸素含有基のうち、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどが、アリーロキシ基としては、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが、アシル基としては、ホルミル、アセチル、ベン

ゾイル、p-クロロベンゾイル、p-メトキシベンゾイルなどが、エステル基としては、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、p-クロロフェノキシカルボニルなどが好ましく例示される。

【0096】窒素含有基のうち、アミド基としては、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどが、アミノ基としては、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが、イミド基としては、アセトイミド、ベンズトイミドなどが、イミノ基としては、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが好ましく例示される。

【0097】イオウ含有基のうち、アルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオ等が、アリールチオ基としては、フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナルチルチオ等が、チオエステル基としては、アセチルチオ、ベンゾイルチオ、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニルなどが、スルホンエステル基としては、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが、スルホンアミド基としては、フェニルスルホニアミド、N-メチルスルホニアミド、N-メチル-p-トルエンスルホニアミドなどが好ましく挙げられる。

【0098】スルフォネート基としては、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロロベンゼンスルフォネート、ペントフルオロベンゼンスルフォネートなどが、スルフィネート基としてはメチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペントフルオロベンゼンスルフィネートなどが挙げられる。

【0099】リン含有基のうち、ホスフィノ基としては、ジメチルfosfino、ジフェニルfosfinoなどが挙げられ、ホスホリル基としては、メチルホスホリル、イソプロピルホスホリル、フェニルホスホリルなどが挙げられ、ホスホチオイル基としては、メチルホスホチオイル、イソプロピルホスホチオイル、フェニルホスホチオイルなどが挙げられ、ホスホノ基としては、リン酸ジメチル、リン酸ジイソプロピル、リン酸ジフェニルなどのリン酸エステル基、リン酸基などが挙げられる。

【0100】なお、R¹～R⁵は、Mが周期表第3～5族および第7～11族から選ばれる遷移金属原子のときには、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式

化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基であり、Mが周期表第6族から選ばれる遷移金属原子のときには、R¹が水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基であり、R²～R⁵が、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基である。

【0101】さらに、R¹～R⁵は、Mが周期表第3～5族および第7～11族から選ばれる遷移金属原子のときには、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基であることが特に好ましく、Mが周期表第6族から選ばれる遷移金属原子のときには、R¹が水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基であり、R²～R⁵が、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基であることが特に好ましい。

【0102】特にR⁵は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、アミノ基、イミド基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホニアミド基、シアノ基、ニトロ基またはヒドロキシ基であることが好ましく、さらに水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基であることが活性の点で好ましい。

【0103】R⁵として好ましい炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロベンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；フェニル、ベニジル、ナフチル、ビフェニリル、トリフェニリルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリー基；および、これらの基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基またはアリーロキシ基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられる。

【0104】R⁵として好ましい炭化水素置換シリル基としては、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル(ペントフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。特に好ましくは、トリメチルシリル、トリエチルフェニルシリル、ジフェニルメチルシリル、イソフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル(ペントフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。

【0105】R¹～R⁵は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。また、いずれか一つの配位子に含まれるR¹～R⁵のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR¹～R⁵のうちの1個の基とで結合基または単結合を形成してもよく、R¹同士、R²同士、R³同士、R⁴同士、R⁵同士は、互いに同一でも異なっていてもよい。

【0106】nは、Mの価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。なお、nが2以上の場合には、互いに同一であっても、異なっていてもよい。

【0107】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基としては、前記R¹～R⁵で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニリル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられる。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハログンに置換した基も含まれる。

【0108】これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。酸素含有基としては、前記R¹～R⁵で例示したものと同様のものなどが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブト

キシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられる。

【0109】イオウ含有基としては、前記R¹～R⁵で例示したものと同様のものなどが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ベンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ベンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられる。

【0110】窒素含有基として具体的には、前記R¹～R⁵で例示したものと同様のものなどが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0111】ホウ素含有基として具体的には、BR₄（Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す。）などが挙げられる。アルミニウム含有基として具体的には、AlR₄（Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す。）などが挙げられる。リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

【0112】ハロゲン含有基として具体的には、PF₆、BF₄などのフッ素含有基、ClO₄、SbCl₆などの塩素含有基、IO₄などのヨウ素含有基などが挙げられる。ヘテロ環式化合物残基としては、前記R¹～R⁵

で例示したものと同様のものなどが挙げられる。ケイ素含有基として具体的には、前記R¹～R⁵で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0113】ゲルマニウム含有基として具体的には、前記R¹～R⁵で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。スズ含有基として具体的には、前記R¹～R⁵で例示したものと同様のものが挙げられ、より具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

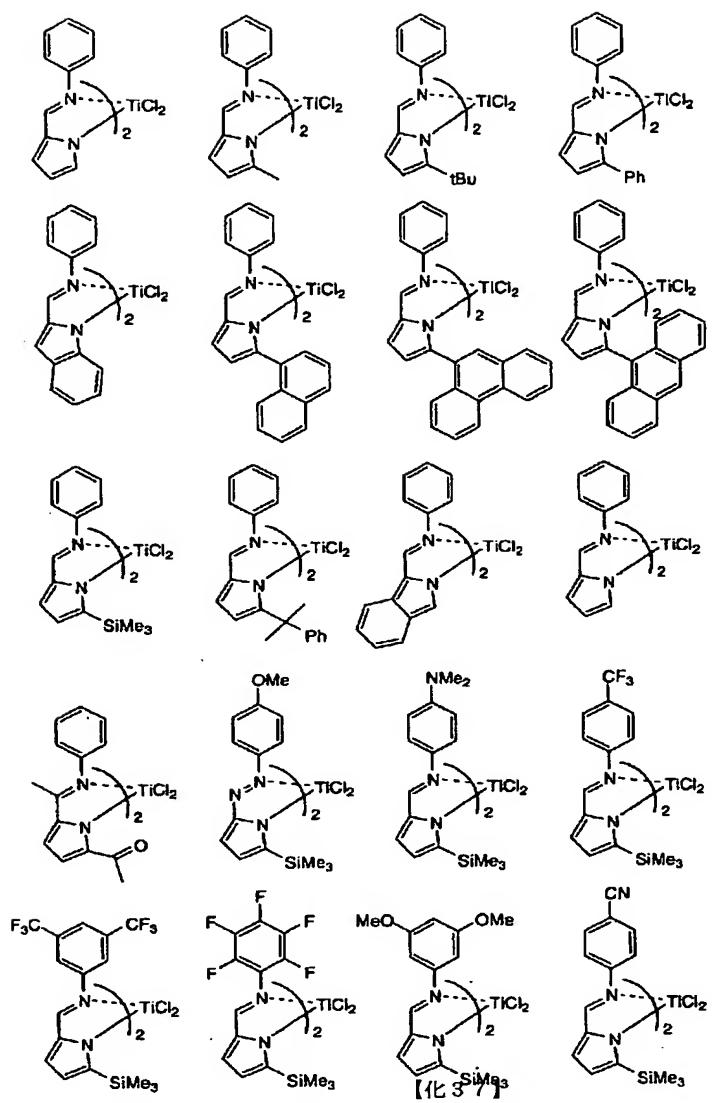
【0114】なお、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。Xとしては、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、窒素含有基が好ましく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基がより好ましい。以下に、上記一般式(IV)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0115】なお、下記具体例においてMは遷移金属原子であり、例えばSc (III)、Ti (III)、Ti (I V)、Zr (III)、Zr (IV)、Hf (IV)、V (I V)、Nb (V)、Ta (V)、Co (II)、Co (II I)、Rh (II)、Rh (III)、Rh (IV)を示す。これらのなかでは特に、Ti (IV)、Zr (IV)、Hf (IV)が好ましい。

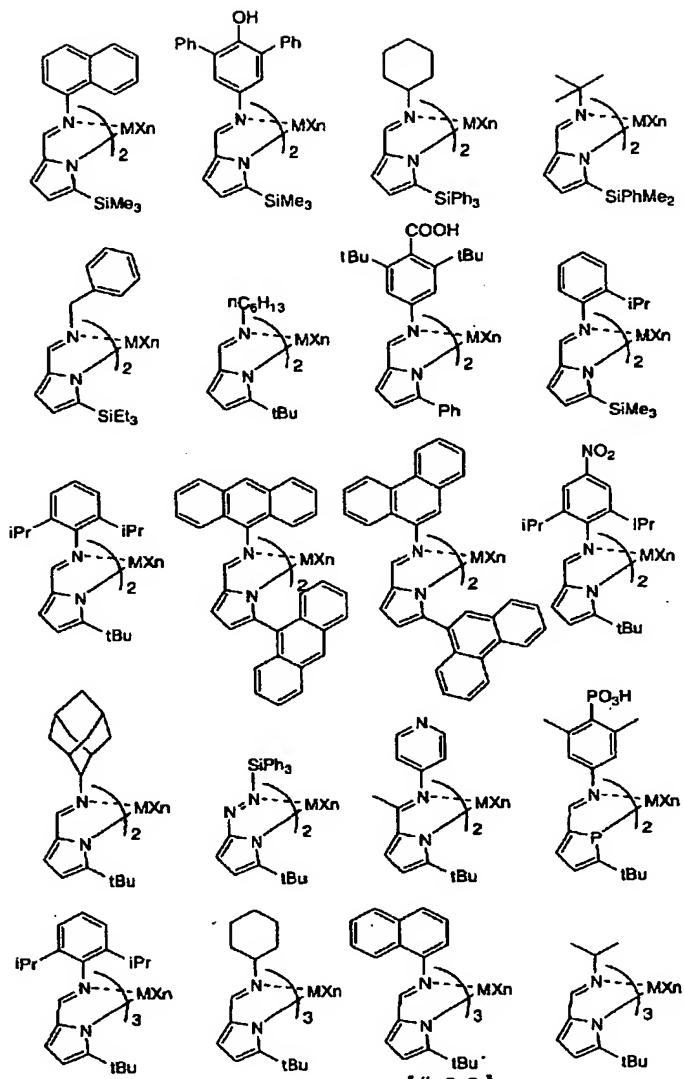
【0116】Xは、例えばCl、Brなどのハロゲン、もしくはメチル等のアルキル基を示す。また、Xが複数ある場合は、これらは同じであっても、異なっていてもよい。nは金属Mの価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属ではn=0、3価金属ではn=1、4価金属ではn=2、5価金属ではn=3になる。例えば金属がTi (I V)の場合はn=2であり、Zr (IV)の場合はn=2であり、Hf (IV)の場合はn=2である。

【0117】

【化36】

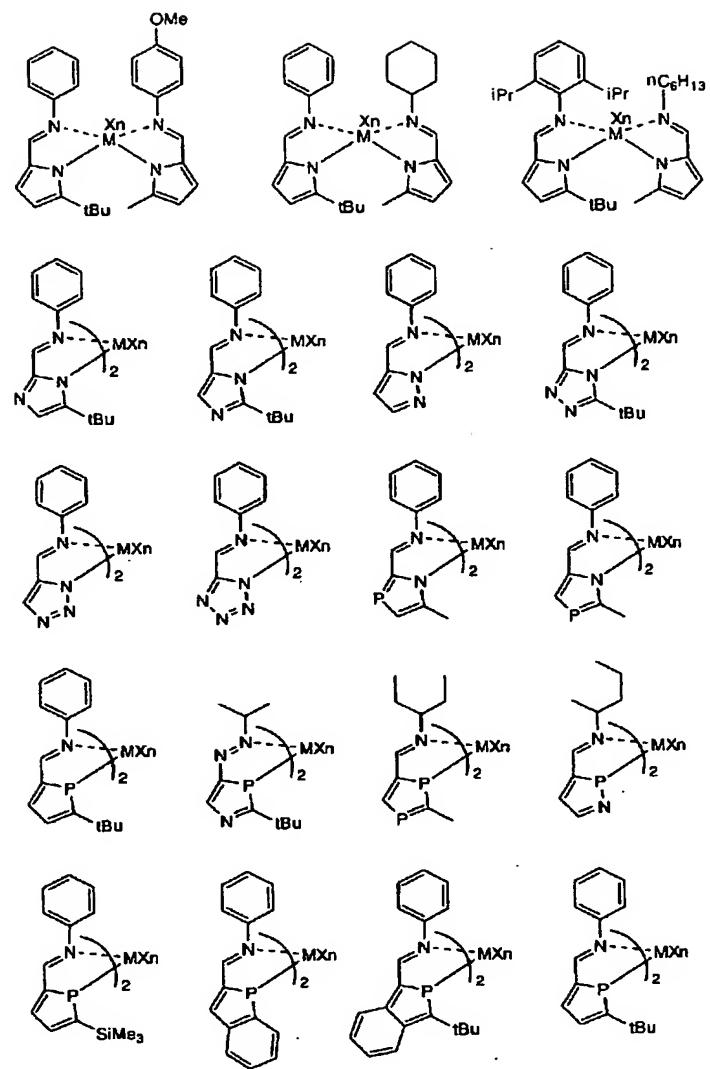


[0118]



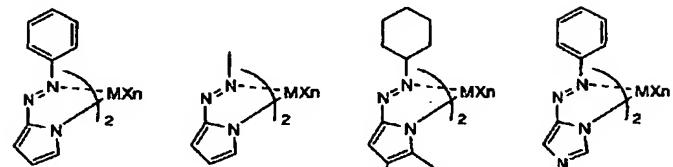
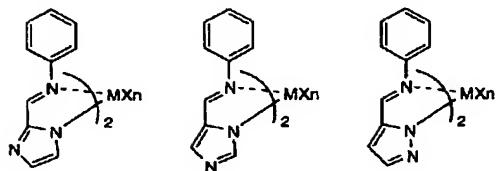
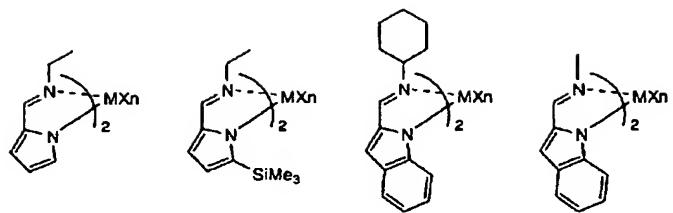
【0119】

【化38】



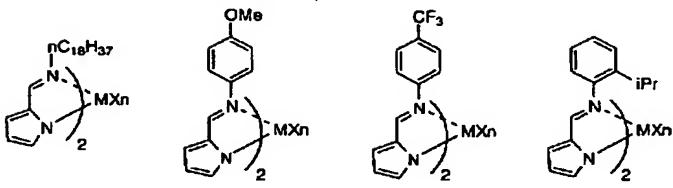
【0120】

【化39】



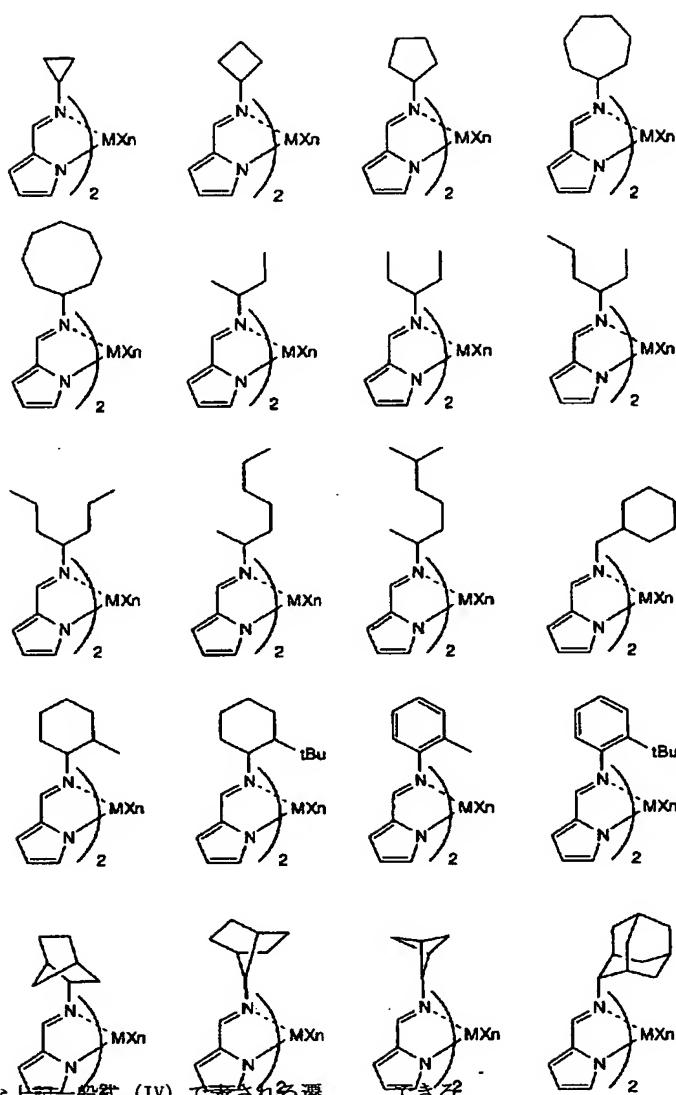
【0121】

【1240】



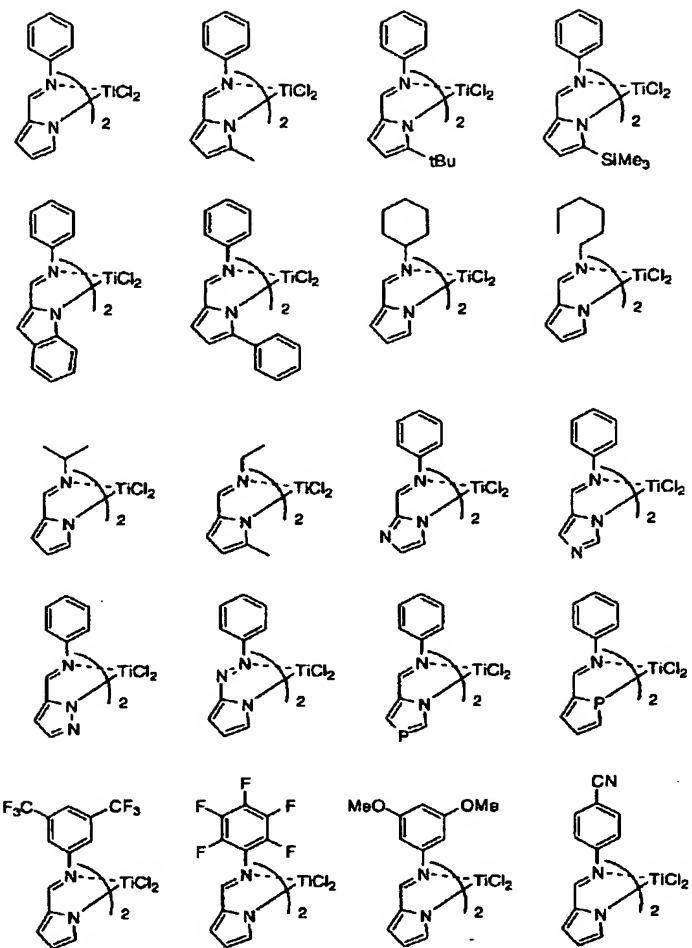
【0122】

【1241】



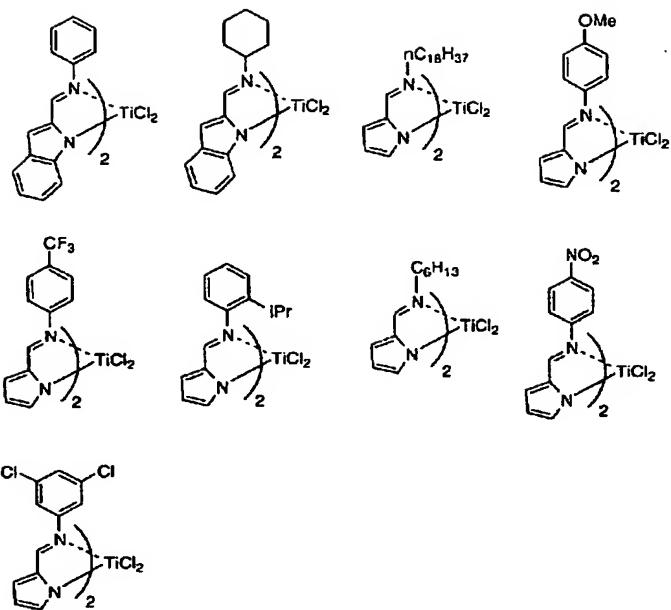
【0123】このような上記一般式(IV)で表される遷移金属化合物としてより具体的な化合物としては、以下のチタン化合物およびこれらの化合物においてチタンをハフニウムまたはジルコニウムに置き換えたものが例示

【0124】
【化42】



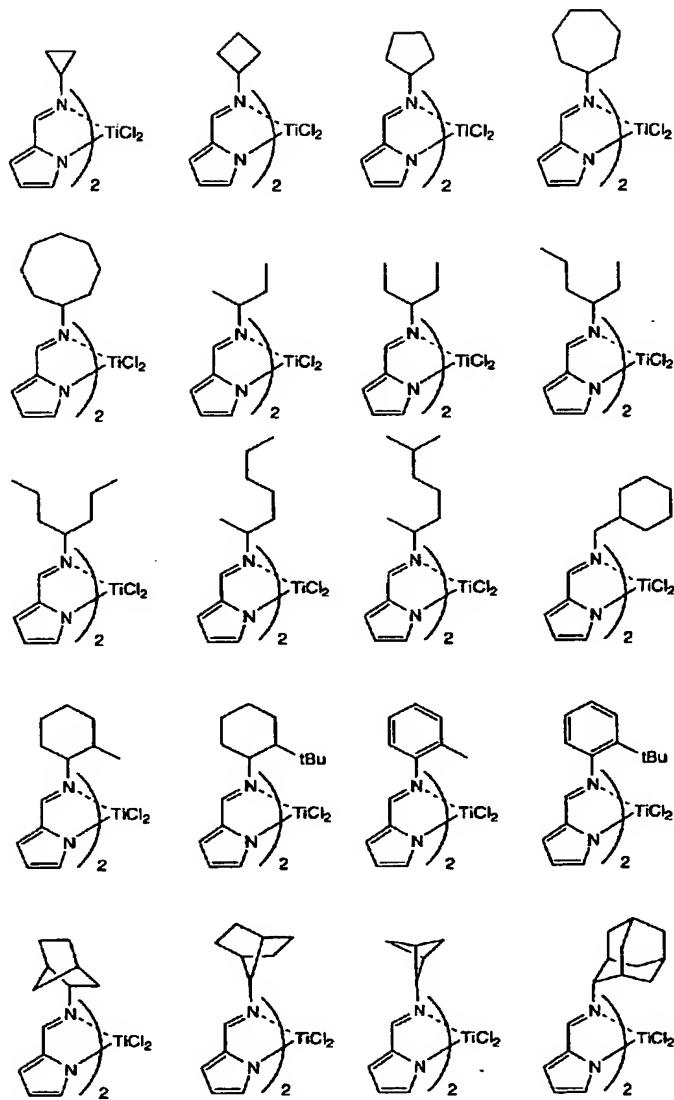
[0125]

[化43]



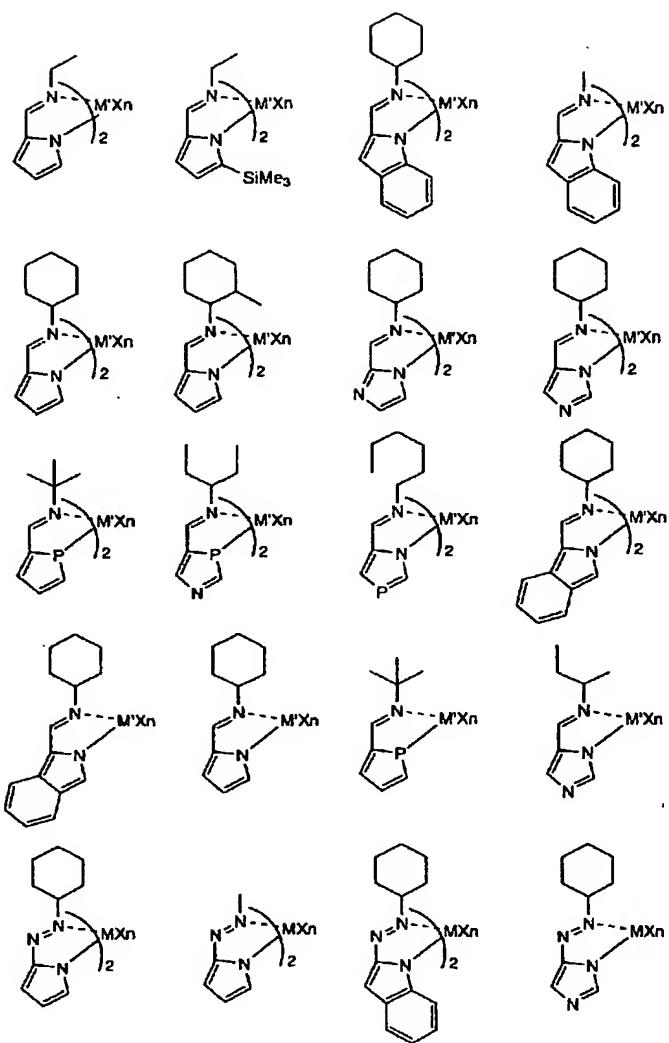
【0 1 2 6】

【化 4 4】



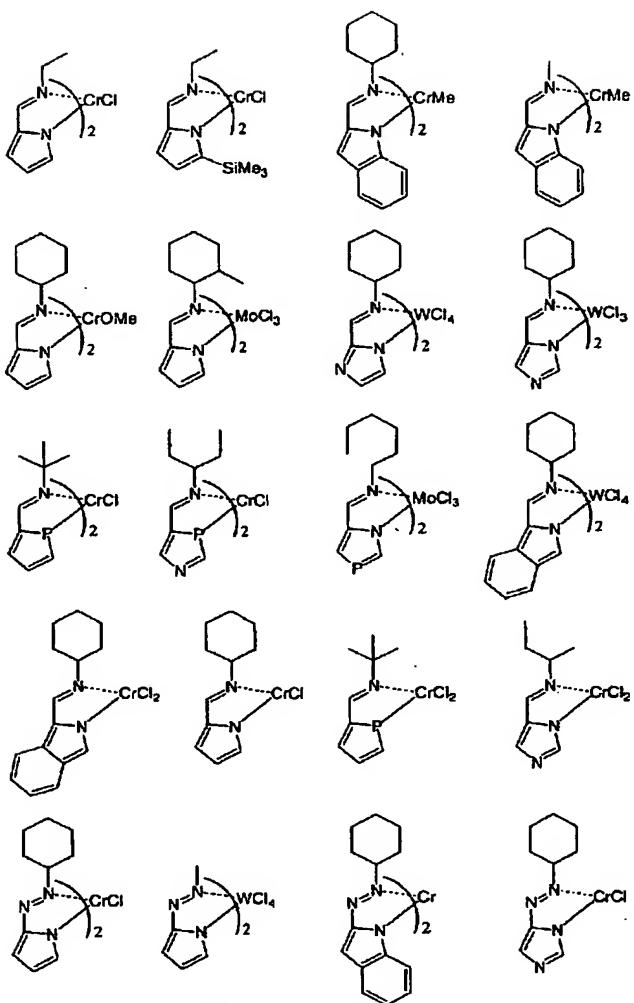
【0127】また、上記一般式(IV)で表され、Mが周期表第6族の遷移金属原子M'である化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0128】
【化45】



【0129】このような上記一般式(IV)で表され、Mが第6族の遷移金属原子である遷移金属化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

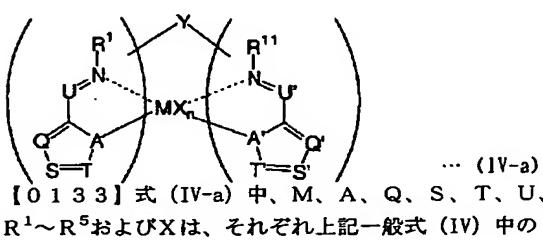
【0130】
【化46】



【0131】なお、上記例示中、Meはメチル基、Etはエチル基、iPrはi-ブロビル基、tBuはtert-ブチル基、Phはフェニル基を示す。上記一般式(IV)で表される遷移金属化合物において、mが2であり、一の配位子に含まれるR¹～R⁵のうちの1個の基と、他の配位子に含まれるR¹～R⁵のうちの1個の基とで結合基または単結合を形成している化合物としては、例えば下記一般式(IV-a)で表される化合物がある。

【0132】

【化47】



M、A、Q、S、T、U、R¹～R⁵およびXと同義であり、A'はAと同義である。U'は、置換基R¹²を有する炭素原子(-(R¹²)C=)、窒素原子(-N=)またはリン原子(-P=)を示し、好ましくは置換基R¹²を有する炭素原子またはリン原子であり、さらに好ましくは置換基R¹²を有する炭素原子である。

【0134】Q'は置換基R¹³を有する炭素原子(-(R¹³)C=)、窒素原子(-N=)またはリン原子(-P=)を示し、好ましくは置換基R¹³を有する炭素原子である。

S'は置換基R¹⁴を有する炭素原子(-(R¹⁴)C=)、窒素原子(-N=)またはリン原子(-P=)を示し、好ましくは置換基R¹⁴を有する炭素原子である。T'は置換基R¹⁵を有する炭素原子(-(R¹⁵)C=)、窒素原子(-N=)またはリン原子(-P=)を示し、好ましくは置換基R¹⁵を有する炭素原子である。

【0135】R¹¹～R¹⁵は、互いに同一でも異なっていてもよく、R¹¹はR¹と同義であり、R¹²～R¹⁵は、R²～R⁵と同義である。またR¹～R⁵およびR¹¹～R

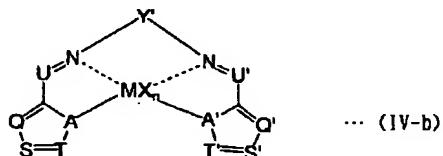
R^{15} は、互いに同一でも異なっていてもよく、 $R^1 \sim R^5$ および $R^{11} \sim R^{15}$ のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基は互いに連結して脂肪族環、芳香族環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していくてもよい。

【0136】Yは、 $R^1 \sim R^5$ から選ばれる少なくとも1つの基と、 $R^{11} \sim R^{15}$ から選ばれる少なくとも1つの基とで形成される結合基または単結合である。Yで示される結合基としては、酸素、イオウ、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズ、ホウ素などの中から選ばれる少なくとも1種の原子を含む基が挙げられ、具体的には-O-、-S-、-Se-などのカルコゲン原子含有基；-NH-、-N(CH₃)₂-、-PH-、-P(CH₃)₂-などの窒素またはリン原子含有基；-CH₂-、-C(H₂)-CH₂-、-C(CH₃)₂-などの炭素原子数が1～20の炭化水素基；ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素原子数が6～20の環状不飽和炭化水素残基；ピリジン、キノリン、チオフェン、フランなどのヘテロ原子を含む炭素原子数が3～20のヘテロ環式化合物残基；-SiH₂-、-Si(CH₃)₂-などのケイ素原子含有基；-SnH₂-、-Sn(CH₃)₂-などのスズ原子含有基；-BH-、-B(CH₃)-、-BF-などのホウ素原子含有基などが挙げられる。

【0137】また、一般式(IV-a)で表される化合物のうち、 R^1 と R^{11} とで結合基または単結合を形成している遷移金属化合物としては、下記一般式(IV-b)で表される遷移金属化合物がある。

【0138】

【化48】



【0139】式(IV-b)中、M、A、Q、S、T、U、 $R^2 \sim R^5$ およびXは、それぞれ上記一般式(IV)中のM、A、Q、S、T、U、 $R^2 \sim R^5$ およびXと同義であり、A'、Q'、S'、T'、U'および $R^{12} \sim R^{15}$ は、それぞれ一般式(IV-a)中のA'、Q'、S'、T'、U'および $R^{12} \sim R^{15}$ と同義である。 $R^2 \sim R^5$ および $R^{12} \sim R^{15}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、 $R^2 \sim R^5$ および $R^{12} \sim R^{15}$ のうちの2個以上の基、好まし

くは隣接する基は互いに連結して脂肪族環、芳香族環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していくてもよい。

【0140】一般式(IV-b)において、R⁴またはR¹⁴の少なくとも一方、特に両方が、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基であることが好ましい。nは、Mの価数を満たす数である。

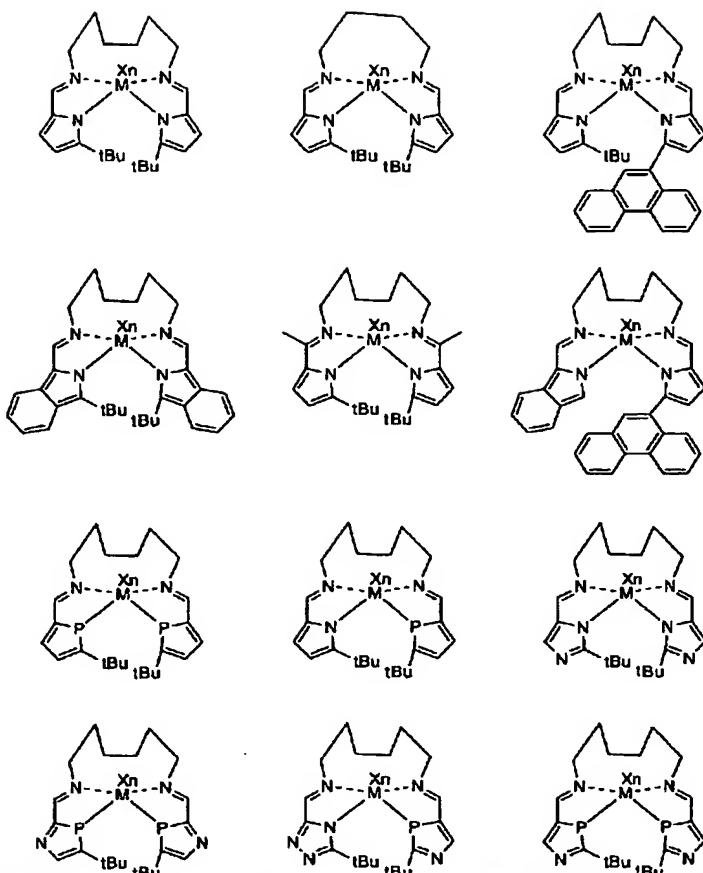
【0141】Xとしては、特に、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルホネート基が好ましい。nが2以上の場合、2個以上のXが互いに連結して形成する環は、芳香族環であっても、脂肪族環であってもよい。Y'は、上記一般式(IV-a)中のYと同義であるが、炭化水素基である場合には炭素原子3個以上からなる基である。これらの結合基Y'は、好ましくは主鎖が原子3個以上、より好ましくは4個以上20個以下、特に好ましくは4個以上10個以下で構成された構造を有する。なお、これらの結合基は置換基を有してもよい。

【0142】2価の結合基(Y')として具体的には、-O-、-S-、-Se-などのカルコゲン原子；-NH-、-N(CH₃)-、-PH-、-P(CH₃)-などの窒素またはリン原子含有基；-SiH₂-、-Si(CH₃)₂-などのケイ素原子含有基；-SnH₂-、-Sn(CH₃)₂-などのスズ原子含有基；-BH-、-B(CH₃)-、-BF-などのホウ素原子含有基などが挙げられる。炭化水素基としては-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-、-(CH₂)₆-などの炭素原子数が3～20の飽和炭化水素基、シクロヘキシリデン基、シクロヘキシレン基などの環状飽和炭化水素基、これらの飽和炭化水素基の一部が1～10個の炭化水素基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン、酸素、イオウ、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズ、ホウ素などのヘテロ原子で置換された基、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素原子数が6～20の環状炭化水素の残基、ピリジン、キノリン、チオフェン、フランなどのヘテロ原子を含む炭素原子数が3～20の環状化合物の残基などが挙げられる。

【0143】以下に、上記一般式(IV-b)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0144】

【化49】



【0145】なお、上記例示中、 M_e はメチル基を示し、 P_h はフェニル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタン金属をジルコニウム、ハフニウムなどのチタン以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。このような遷移金属化合物(C)の製造方法は、特に限定されないが、例えば、遷移金属化合物(C)を合成したときに配位子となる化合物(配位子前駆体)と、 MX_k (MおよびXは上記一般式(IV)中のMおよびXと同義であり、kはMの原子価を満たす数である。)で表される化合物などの遷移金属含有化合物とを反応させる。

【0146】具体的には、遷移金属化合物(C)を構成する配位子がピロールアルドイミン配位子である場合、遷移金属化合物(C)を合成したときにピロールアルドイミン配位子となる化合物(配位子前駆体)は、アシルピロール類化合物と、アニリン類化合物、アルキルアミン類化合物などの式 R^1-NH_2 で表される第1級アミン類化合物(但し、 R^1 は、上記一般式(IV)中の R^1 と同義である。)とを反応させることにより得られる。より具体的には、アシルピロール類化合物と第1級アミン類化合物とを溶媒に溶解し、次いで、得られた溶液を室温から還流条件で、約1～48時間攪拌すると、対応する

配位子前駆体が良好な収率で得られる。ここで用いられる溶媒としては、このような反応に一般的なものを使用できるが、なかでもメタノール、エタノールなどのアルコール溶媒、またはトルエンなどの炭化水素溶媒が好ましい。

【0147】また、遷移金属化合物(C)を構成する配位子がfospholealdehydeimin配位子である場合は、配位子前駆体は例えばハロゲン化fospholeをホルミル化することで得られたアシルfosphole類化合物(Angew Chem 1994, 106(11), 1214に記載の方法)を上記の方法でアニリン類化合物、または R^1-NH_2 (ただし、 R^1 は、上記一般式(IV)中の R^1 と同義である。)とを反応させることにより得ることができる。

【0148】ピラゾールアルドイミンのような上記一般式(IV)中のUが炭素原子であり、Aが窒素原子またはリン原子であり、Q、S、Tに少なくとも1つ以上の窒素原子またはリン原子を有する5員環ヘテロ環化合物が配位子である場合も、配位子前駆体は上記と同様に、 α -ホルミル化およびイミノ化を行うことで合成することができる。

【0149】上記一般式(IV)中のUが窒素原子である配位子前駆体を合成する場合、この配位子前駆体は例え

ばピロール、インドール、フォスホール、ピラゾールのような α 位に水素を有する5員環ヘテロ化合物と、アニリン類もしくはアルキルアミン類化合物から合成したジアゾニウム化合物と反応させることにより得ることができる。具体的には、両方の出発化合物を溶媒に溶解し、得られた溶液を0℃から還流下で約1~48時間攪拌すると、対応する配位子が得られる。溶媒としては水溶媒が好ましい。

【0150】ジアゾニウム化合物は、例えば水中で、第1級アニリン類、アミン類化合物を亜硝酸ナトリウム、亜硝酸アルキル等と、塩酸等の強酸と反応させることで得られる。配位子前駆体を合成する際、触媒として、蟻酸、酢酸、トルエンスルホン酸等の酸触媒を用いてよい。また、脱水剤として、モレキュラーシーブス、硫酸マグネシウムまたは硫酸ナトリウムを用いたり、ディーン・シュータークにより脱水を行うと、反応進行に効果的である。

【0151】次に、こうして得られた配位子前駆体を遷移金属含有化合物と反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することができる。具体的には、合成した配位子前駆体を溶媒に溶解し、遷移金属含有化合物と直接反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することができる。また必要に応じて配位子前駆体を塩基と接触させて塩を調製し、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の金属化合物と低温下で混合し、-78℃から室温、もしくは還流条件下で、約1~48時間攪拌しても良い。

【0152】溶媒としては、このような反応に普通のものを使用できるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン(THF)などの極性溶媒、トルエンなどの炭化水素溶媒などが好ましく使用される。また、塩を調製する際に使用する塩基としては、n-ブチルリチウム等のリチウム塩、水素化ナトリウム等のナトリウム塩等の金属塩や、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基が好ましいが、この限りではない。

【0153】さらに、合成した遷移金属化合物中の金属Mを、常法により別の遷移金属と交換することも可能である。また、例えばR¹~R⁵の何れかがHである場合には、合成の任意の段階において、H以外の置換基を導入することができる。以上のような遷移金属化合物(C)は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。また、上記遷移金属化合物(C)以外の遷移金属化合物、例えば窒素、酸素、イオウ、ホウ素またはリンなどのヘテロ原子を含有する配位子からなる公知の遷移金属化合物と組み合わせて用いることもできる。

【0154】また、上記遷移金属化合物(C)に加えて、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とするチタン触媒成分を用いることができる。

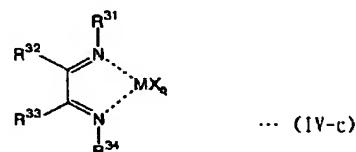
(他の遷移金属化合物) 上記遷移金属化合物(C)以外の遷移金属化合物として、具体的には、下記のような遷

移金属化合物を用いることができるが、この限りではない。

【0155】(c-1) 下記一般式(IV-c)で表される遷移金属アミド化合物

【0156】

【化50】



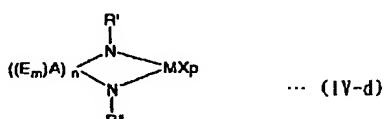
【0157】式中、Mは、周期表第8~10族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくはニッケル、パラジウムまたは白金である。R³¹~R³⁴は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数1~50の炭化水素基、炭素原子数1~50のハロゲン化炭化水素基、炭化水素置換シリル基または、窒素、酸素、リン、イオウおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種の原子を含む置換基で置換された炭化水素基を示す。

【0158】R³¹~R³⁴で表される基は、これらのうちの2個以上、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成していてもよい。qは0~4の整数を示す。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、qが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一であっても、異なっていてよい。

【0159】(c-2) 下記一般式(IV-d)で表される遷移金属アミド化合物

【0160】

【化51】



【0161】式中、Mは、周期表第3~6族から選ばれる遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであることが好ましい。R'およびR''は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭素原子数1~50の炭化水素基、炭素原子数1~50のハロゲン化炭化水素基、炭化水素置換シリル基、または、窒素、酸素、リン、イオウおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種の原子を有する置換基を示す。

【0162】mは、0~2の整数である。nは、1~5の整数である。Aは、周期表第13~16族から選ばれる原子を示し、具体的には、ホウ素、炭素、窒素、酸素、ケイ素、リン、イオウ、ゲルマニウム、セレン、ス

ズなどが挙げられ、炭素またはケイ素であることが好ましい。nが2以上の場合には、複数のAは、互いに同一でも異なっていてもよい。

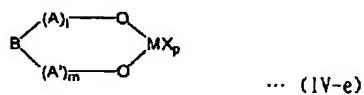
【0163】Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の原子を有する置換基である。mが2の場合、2個のEは、互いに同一でも異なっていてもよく、または互いに連結して環を形成していてもよい。pは、0~4の整数である。

【0164】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示す。なおpが2以上の場合には、Xで示される複数の基は、互いに同一でも異なっていてもよい。これらのうち、Xはハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基またはスルホネート基であることが好ましい。

【0165】(c-3) 下記一般式(IV-e)で表される遷移金属ジフェノキシ化合物

【0166】

【化52】



【0167】式中、Mは周期表第3~11族から選ばれる遷移金属原子を示し、lおよびmはそれぞれ0または1の整数であり、AおよびA'は炭素原子数1~50の炭化水素基、炭素原子数1~50のハロゲン化炭化水素、または、酸素、イオウもしくはケイ素を含有する置換基を持つ炭化水素基、または炭素原子数1~50のハロゲン化炭化水素基であり、AとA'は同一でも異なっていてもよい。

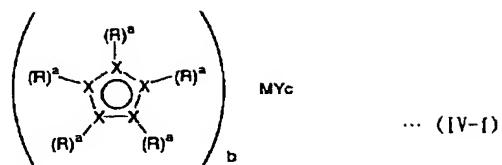
【0168】Bは、炭素原子数1~50の炭化水素基、炭素原子数1~50のハロゲン化炭化水素基、R¹R²Zで表される基、酸素またはイオウであり、ここで、R¹およびR²は炭素原子数1~20の炭化水素基または少なくとも1個のヘテロ原子を含む炭素原子数1~20の炭化水素基であり、Zは炭素、窒素、イオウ、リンまたはケイ素を示す。

【0169】pは、Mの値数を満たす数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、pが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、または互いに結合して環を形成してもよい。

【0170】(c-4)下記式(IV-f)で表される少なくとも1個のヘテロ原子を含むシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物

【0171】

【化53】



【0172】式中、Mは周期表第3~11族から選ばれる遷移金属原子を示す。Xは、周期表第13、14および15族から選ばれる原子を示し、Xのうちの少なくとも1つは炭素以外である。aは、0または1を示す。Rは、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭化水素基置換シリル基を示すか、または窒素、酸素、リン、イオウおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種の原子を含む置換基を有する炭化水素基を示し、2個以上のRが互いに連結して環を形成していてもよい。

【0173】bは、1~4の整数であり、bが2以上の場合は、各[(R)_a₅-X₅]基は同一でも異なっていてもよく、さらにR同士が架橋していてもよい。cは、Mの値数を満たす数である。Yは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示す。

【0174】cが2以上の場合は、Yで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またYで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

(c-5) 一般式RB(Pz)₃MX_nで表される遷移金属化合物

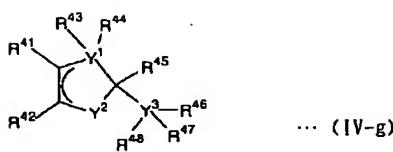
式中、Mは、周期表3~11族遷移金属化合物を示す。Rは水素原子、炭素原子数1~20の炭化水素基または炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基を示す。

【0175】Pzは、ピラゾイル基または置換ピラゾイル基を示す。nは、Mの値数を満たす数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示す。nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、または互いに結合して環を形成してもよい。

【0176】(c-6) 下記式(IV-g)で表される遷移金属化合物

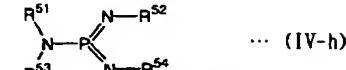
【0177】

【化54】



【0178】 式中、 Y^1 および Y^2 は、互いに同一であつても異なっていてもよく、周期表第15族から選ばれる原子であり、 Y^2 は周期表第16族から選ばれる原子である。 $R^{41} \sim R^{48}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0179】 (c-7) 下記一般式(IV-h)で表される化

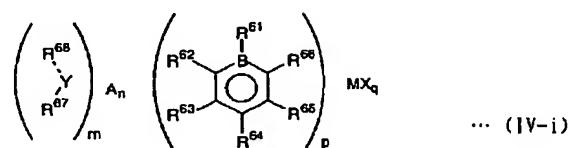


【0181】 式中、 $R^{51} \sim R^{54}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基であり、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

(c-8) 下記式(IV-i)で示される遷移金属化合物

【0182】

【化56】



【0183】 式中、Mは、周期表第3～11族から選ばれる遷移金属原子を示す。 m は、0～3の整数であり、 n は、0または1の整数であり、 p は、1～3の整数であり、 q は、Mの値数を満たす数である。

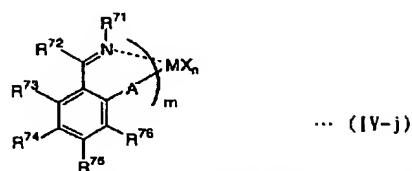
【0184】 $R^{61} \sim R^{68}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、 q が2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またはXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0185】 Yは、ボラーテベンゼン環を架橋する基であり、炭素、ケイ素またはゲルマニウムを示す。Aは、周期表第14、15または16族から選ばれる原子を示す。

(c-9) 下記一般式(IV-j)で表される遷移金属化合物

【0186】

【化57】



【0187】 式中、Mは、周期表第3～11族から選ばれる遷移金属原子を示す。 m は、1～3の整数を示す。Aは、酸素原子、イオウ原子、セレン原子、または置換基 R^{77} を有する窒素原子を示す。 $R^{71} \sim R^{77}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、これらのうち2個以上が連結して環を形成してもよく、また、 $m=2$ 以上の時は1つの配位子に含まれる $R^{71} \sim R^{77}$ のうち1個の基と、他の配位子に含まれる $R^{71} \sim R^{77}$ のうちの1個の基とが結合されていてもよく、 R^{71} 同士、 R^{72} 同士、 R^{73} 同士、 R^{74} 同士、 R^{75} 同士、 R^{76} 同士、 R^{77} 同士は互いに同一でも異なっていてもよい。

【0188】 nはMの値数を満たす整数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっても良い。

【0189】また、Xで示される複数の基は、互いに結合して環を形成してもよい。

(c-10) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物

(c-11) $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$ で表されるバナジウム化合物

式中、Rは脂肪族炭化水素残基を示す。Xはハロゲン原子を示す。

【0190】nは $0 < n \leq 3$ である。

(D-1)有機金属化合物 本発明で必要に応じて用いられる(D-1)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族から選ばれる有機金属化合物が用いられる。

【0191】

(D-1a) 一般式 $\text{R}^a_m\text{A}_1(\text{OR}^b)_n\text{H}_p\text{X}_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0192】(D-1b) 一般式 $\text{M}^2\text{A}_1\text{R}^a_4$

(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。) で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

(D-1c) 一般式 $\text{R}^a\text{R}^b\text{M}^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。) で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0193】前記(D-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式 $\text{R}^a_m\text{A}_1(\text{OR}^b)_{3-m}$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $1 \leq m \leq 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、一般式 $\text{R}^a_m\text{A}_1\text{X}_{3-m}$ (式中、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは好ましくは $0 < m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、一般式 $\text{R}^a_m\text{A}_1\text{H}_{3-m}$ (式中、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $\text{R}^a_m\text{A}_1(\text{OR}^b)_n\text{X}_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m$

≤ 3 、nは $0 \leq n < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0194】(D-1a)に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*c*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルベンチルアルミニウム、トリ3-メチルベンチルアルミニウム、トリ4-メチルベンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；(*i*-C₄H₉)_xA_{1-y}(C₅H₁₀)_z (式中、x、y、zは正の数であり、z $\geq 2x$ である。) などで表されるトリイソブレンリアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソブロボキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；R_{2.5}A₁(OR^b)_{0.5}などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルア

ルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムヒドリド、プロピルアルミニウムヒドリドなどのアルキルアルミニウムヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0195】また(D-1a)に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。前記(D-1b)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

【0196】またその他にも、(B-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0197】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

(D-1)有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記のような(D-1)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0198】(D-2)有機アルミニウムオキシ化合物
本発明で必要に応じて用いられる(D-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0199】従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する

塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

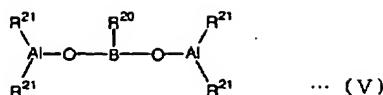
【0200】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(D-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0201】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物（塩素化物、臭素化物など。）など炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

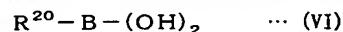
【0202】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(V)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることもできる。

【0203】

【化58】



【0204】式中、 R^{20} は、炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。 R^{21} は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。前記一般式(V)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(VI)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、 R^{20} は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80°C～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

【0205】前記一般式(VI)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-ブロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシリルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0206】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(D-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0207】上記のような(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

(D-3)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で必要に応じて用いられる遷移金属化合物(C)と反応してイオン対を形成する化合物(D-3)(以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、U.S.P.-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物お

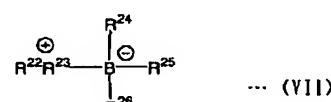
よびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

【0208】具体的には、ルイス酸としては、 BR_3 (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、例えばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペントフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0209】イオン性化合物としては、例えば下記一般式(VII)で表される化合物が挙げられる。

【0210】

【化59】



【0211】式中、 R^{22} としては、 H^+ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。 $\text{R}^{23} \sim \text{R}^{26}$ は、互いに同一でも異なっていてもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

【0212】前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリブロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソブロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシリルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0213】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。 R^{22} としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好まし

く、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

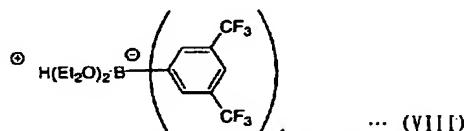
【0214】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、例えばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

【0215】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0216】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(VIII)または(IX)で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0217】

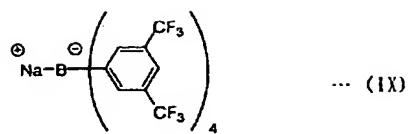
【化60】



【0218】(式中、E^tはエチル基を示す。)

【0219】

【化61】



【0220】ボラン化合物として具体的には、例えばデカボラン(14)；ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ウンデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカクロロデカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(デカハイドライドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(デカハイドライドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0221】カルボラン化合物として具体的には、例えば

4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンドカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンドカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバトデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライ

ド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンドカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンドカボレートなどのアミオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンドカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンドカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンドカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンドカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンドカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンドカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンドカボレート)クロム酸塩(I-II)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンドカボレート)コバルト酸塩(III)、トリス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンドカボレート)クロム酸塩(III)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンドカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンドカボレート)コバルト酸塩(I-II)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンドカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0222】ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素およびスズから選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、

ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できる。

【0223】上記のような(D-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。本発明に係る遷移金属化合物は触媒、助触媒成分としてメチルアルミニオキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(D-2)を用いると、オレフィン化合物に対して良好な活性で高い共重合性を示す。また助触媒成分としてトリフェニルカルボニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレートなどのイオン化イオン性化合物(D-3)を用いると良好な活性で分子量の高いオレフィン重合体が得られる。また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(C)、(D-1)有機金属化合物、(D-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(D-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(D)とともに、必要に応じて後述するような担体(E)を用いることもできる。

【0224】((E)担体)本発明で必要に応じて用いられる(E)担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

【0225】多孔質酸化物として、具体的にはSiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、BaO、ThO₂など、またはこれらを含む複合物または混合物、例えば天然または合成ゼオライト、SiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-Cr₂O₃、SiO₂-TiO₂-MgOなどを使用することができる。これらのうち、SiO₂および/またはAl₂O₃を主成分とするものが好ましい。

【0226】なお、上記無機酸化物は、少量のNa₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃、Na₂SO₄、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、Na₂O、K₂O、Li₂Oなどの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支えない。このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が10~300μm、好ましくは20~200μmであって、比表面積が50~1000m²/g、好ましくは100~700m²/gの範囲にあり、細孔容積が0.3~3.0cm³/gの範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて100~1000℃、好ましくは150~700℃で焼成して使用される。

【0227】無機ハロゲン化物としては、MgCl₂、MgBr₂、MnCl₂、MnBr₂等が用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてよい。また、

アルコールなどの溶媒に無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によってを微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0228】粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、複数の層がイオン結合などによって互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

【0229】また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、CdCl₂型、CdI₂型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、バイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リヨクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 α -Zr(HAsO₄)₂·H₂O、 α -Zr(HPO₄)₂、 α -Zr(KPO₄)₂·3H₂O、 α -Ti(HPO₄)₂、 α -Ti(HAsO₄)₂·H₂O、 α -Sn(HPO₄)₂·H₂O、 γ -Zr(HPO₄)₂、 γ -Ti(HPO₄)₂、 γ -Ti(NH₄PO₄)₂·H₂Oなどの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0230】このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/g以上のものが好ましく、0.3~5cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径20~3×10⁴Åの範囲について測定される。

【0231】半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/gより小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0232】イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターラーションという。インターラーションするゲスト化合物としては、TiC₄、ZrC₄などの陽イオン性無機化合物、Ti(OR)₄、Zr(OR)₄、PO(OR)₃、B(OR)₃などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基など)、[Al₁₃O₄(OH)₂₄]⁷⁺、[Zr₄(OH)₁₄]²⁺、[Fe₃O(OCOC₂H₅)₆]⁺などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターラーションする際に、Si(OR)₄、Al(OR)₃、Ge(OR)₄などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基など)などを加水分解して得た重合物、SiO₂などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターラーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

【0233】粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、または加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0234】有機化合物としては、粒径が10~300μmの範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2~14のα-オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される(共)重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

【0235】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(C)、(D-1)有機金属化合物、(D-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(D-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(D)、必要に応じて担体(E)と共に、必要に応じて後述するような特定の有機化合物成分(F)を含むことができる。

【0236】((F)有機化合物成分)本発明において必要に応じて用いられる(F)有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物として

は、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられる。

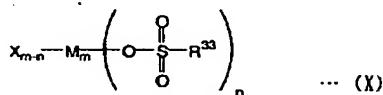
【0237】アルコール類およびフェノール性化合物としては、通常、 $R^{31}-OH$ で表されるものが使用され、ここで、 R^{31} は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示す。アルコール類としては、 R^{31} がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。また、フェノール性化合物としては、水酸基の α 、 α' -位が炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたものが好ましい。

【0238】カルボン酸としては、通常、 $R^{32}-COO$ Hで表されるものが使用される。 R^{32} は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示し、特に、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基が好ましい。燐化合物としては、P—O—H結合を有する燐酸類、P—OR、P=O結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。

【0239】スルホン酸塩としては、下記一般式(X)で表されるものが使用される。

【0240】

【化62】



【0241】式中、Mは周期表1～14族から選ばれる原子である。 R^{33} は水素、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。

【0242】mは1～7の整数であり、nは $1 \leq n \leq 7$ である。図1に、本発明に係る α -オレフィン・環状オレフィン共重合体の製造に用いる触媒の調製工程を示す。重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1)成分(C)および成分(D)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(2)成分(C)を担体(E)に担持した触媒成分、および成分(D)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(3)成分(D)を担体(E)に担持した触媒成分、および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(4)成分(C)を担体(E)に担持した触媒成分、成分(D)を担体(E)に担持した触媒成分を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5)成分(C)と成分(D)を担体(E)に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【0243】上記(1)～(5)の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよ

い。また、上記の成分(E)に成分(C)および成分(D)が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

【0244】本発明に係る α -オレフィン・環状オレフィン共重合方法では、上記のような α -オレフィン・環状オレフィン共重合用触媒の存在下に、 α -オレフィンおよび環状オレフィンを共重合することにより α -オレフィン・環状オレフィン共重合体を得る。本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

【0245】(重合溶媒) 液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカニン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、 α -オレフィンおよび/または環状オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0246】(触媒の濃度) 上記のような α -オレフィン・環状オレフィン共重合用触媒を用いて、 α -オレフィン・環状オレフィンの共重合を行なう際して、成分(C)は、重合容積1リットル当たり通常 $10^{-12} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10} \sim 10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。

【0247】成分(D-1)は、成分(D-1)と、成分(C)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(D-1)/M]が、通常0.01～100,000、好ましくは0.05～50,000となるような量で用いられる。成分(D-2)は、成分(D-2)中のアルミニウム原子と、成分(C)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(D-2)/M]が、通常10～500,000、好ましくは20～100,000となるような量で用いられる。成分(D-3)は、成分(D-3)と、成分(C)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(D-3)/M]が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

【0248】成分(F)は、成分(D)が成分(D-1)の場合には、モル比[(F)/(D-1)]が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で、成分(D)が成分(D-2)の場合には、モル比[(F)/(D-2)]が通常0.001～2、好ましくは0.005～1となるような量で、成分(D)が成分(D-3)の場合には、モル比[(F)/(D-3)]が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で必要に応じて用いられる。

【0249】(重合温度・重合圧力) また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度

は、通常 $-50\sim+200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim170^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧 $\sim 9.8 \text{ MPa}$ (100 kg/cm^2)、好ましくは常圧 $\sim 4.9 \text{ MPa}$ (50 kg/cm^2) の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0250】(分子量の調節) 得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分(B)の違いにより調節することもできる。

(その他のモノマー) 必要に応じて α -オレフィン、環状オレフィンの他に極性モノマーを共重合させてもよい。極性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの α 、 β -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの α 、 β -不飽和カルボン酸金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエsterなどの不飽和グリシジル類、塩化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン含有オレフィン類などを挙げることができる。

【0251】また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどを用いることもできる。ジエンまたはポリエンとしては、炭素原子数が4～30、好ましくは4～20であり二個以上の二重結合を有する環状又は鎖状の化合物が用いられる。具体的には、ブタジエン、イソブレン、4-メチル-1,3-ペントジエン、1,3-ペントジエン、1,4-ペントジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペントジエン；7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン；さらに芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、

o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。これらのオレフィンは、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0252】

【発明の効果】本発明に関わる α -オレフィン・環状オレフィン共重合体は分子量分布の非常に狭いという特徴を有する。また、本発明に関わる α -オレフィン・環状オレフィン共重合用触媒は、高い重合活性で分子量分布の非常に狭い α -オレフィン・環状オレフィン共重合体を得ることができる。

【0253】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下に重合に用いた錯体の合成例を示す。得られた化合物は、 $270 \text{ MHz} ^1\text{H-NMR}$ (日本電子 GSH-270)、FD-質量分析 (日本電子 SX-102A)、金属含有量分析 (乾式灰化・希硝酸溶解後、ICP法により分析; SHIMADZU ICPS-8000) 等を用いて構造決定した。

【0254】

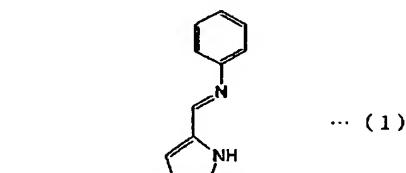
【合成例1】配位子前駆体(1)の合成：充分に窒素置換した 300 ml の反応器にエタノール 150 ml 、アニリン 5.0 g (53 mmol) およびピロール2-カルボキシアルデヒド 5.1 g (53 mmol) を装入し、さらに蟻酸 1 ml を添加後、室温で24時間攪拌を続けた。得られた反応液を減圧濃縮して溶媒を除去し、シリカゲルカラム精製をすることで白色固体を 6.0 g (34.9 mmol 、収率66%) 得た。この白色固体の分析結果を下記に示す。

【0255】 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 6.30 (dd, 1H), 6.69 (d, 1H), 6.89 (d, 1H), 7.1-7.5 (m, 5H), 8.29 (s, 1H), 9.85 (brs, 1H)
FD-質量分析 : 170

上記結果から、白色固体は下記式(1)で示される化合物(配位子前駆体(1))であることがわかる。

【0256】

【化63】



【0257】遷移金属化合物(1-A)の合成：充分に乾燥、アルゴン置換した 100 ml の反応器中で配位子前

駆体 (1) が 1. 04 g (6. 08 mmol) 含まれるジエチルエーテル溶液 1.6 ml を -78°C に冷却し、この溶液に n-BuLi を 6. 08 mmol 含むヘキサン溶液 4. 2 ml をゆっくり滴下後、室温まで昇温した。この溶液を、-78°C に冷却した四塩化チタンのヘプタン溶液 6. 08 ml (四塩化チタン濃度 0. 5 mmol/ml) とジエチルエーテル 1.6 ml との混合溶液にゆっくり滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら攪拌を続けた。さらに室温で 8 時間攪拌した後、この反応液をグラスフィルターで濾過し、ろ液を減圧濃縮し、析出した固体を塩化メチレンに 5 ml に溶解し、ヘキサン 1.0 ml を攪拌しながらゆっくり添加した。この混合液を室温静置することで黒褐色の固体が析出した。この固体をグラスフィルターでろ別し、ペンタンで洗浄後、減圧乾燥させることにより黒褐色固体を 1. 10 g (2. 40 mmol、収率 79%) 得た。この黒褐色固体の分析結果を下記に示す。

【0258】¹H-NMR (CDCl₃) : 6.0-7.9 (m, 16H), 7.80 (s, 2 H)

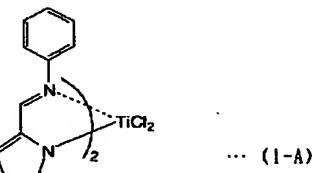
FD-質量分析 : 456 (M⁺)

元素分析 : Ti; 10.4% (10.5) () 内は計算値

上記結果から、黒褐色固体は下記式 (1-A) で示される化合物 (遷移金属化合物 (1-A)) であることがわかる。

【0259】

【化64】



【合成例2】配位子前駆体 (2) の合成：充分に窒素置換した 300 ml の反応器にエタノール 150 ml、シクロヘキシリアルアミン 5. 22 g (52. 6 mmol) およびピロール2-カルボキシアルデヒド 5. 0 g (52. 6 mmol) を装入し、シクロヘキシリアルアミンおよびピロール2-カルボキシアルデヒドをエタノールに溶解し、室温で 24 時間攪拌を続けた。反応液を減圧濃縮して溶媒除去、真空乾燥することで暗茶色オイルを 8. 88 g (50. 4 mmol、収率 96%) 得た。この暗茶色オイルの分析結果を下記に示す。

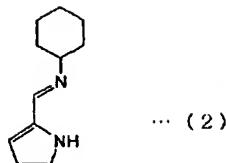
【0261】¹H-NMR (CDCl₃) : 1.1-1.9 (m, 10H), 3.0-3.2 (m, 1H), 6.21 (dd, 1H), 6.48 (d, 1H), 6.89 (d, 1H), 8.13 (s, 1 H), 8.35 (brs, 1H)

FD-質量分析 : 176

上記結果から、暗茶色オイルは下記式 (2) で示される化合物 (配位子前駆体 (2)) であることがわかる。

【0262】

【化65】



【0263】遷移金属化合物 (2-A) の合成：充分に乾燥、アルゴン置換した 100 ml の反応器中、配位子前駆体 (4) を 1. 02 g (5. 78 mmol) 含むジエチルエーテル溶液 2.5 ml を -78°C に冷却し、n-BuLi を 6. 08 mmol 含むヘキサン溶液 3. 8 ml をゆっくり滴下後、室温まで昇温した。この溶液を、-78°C に冷却した四塩化チタンのヘプタン溶液 5. 78 ml (四塩化チタン濃度 0. 5 mmol/ml) とジエチルエーテル 2.5 ml の混合溶液にゆっくり滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら攪拌を続けた。さらに室温で 8 時間攪拌した後、この反応液をグラスフィルターで濾過し、ろ液を減圧濃縮し、析出した固体を塩化メチレンに 5 ml に溶解し、ヘキサン 1.0 ml を攪拌しながらゆっくり添加した。この混合液を室温静置することで黒色の固体が析出した。この固体をグラスフィルターでろ別し、ヘキサンで洗浄後、減圧乾燥させることにより黒色固体を 0. 52 g (1. 11 mmol、収率 38%) 得た。この黒色固体の分析結果を下記に示す。

【0264】¹H-NMR (CDCl₃) : 0.7-2.7 (m, 22H), 6.28 (dd, 2H), 6.60 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 8.00 (s, 2H)

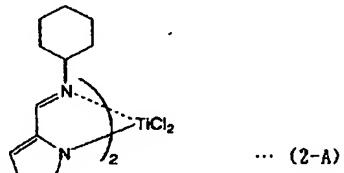
FD-質量分析 : 468 (M⁺)

元素分析 : Ti; 17.8% (17.8) () 内は計算値

上記結果から黒色固体は、下記式 (2-A) で示される化合物 (遷移金属化合物 (2-A)) であることがわかる。

【0265】

【化66】



【実施例1】充分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製オートクレーブにシクロヘキサン 235 ml を装入し、液相および気相を 50 リットル/h r の流量のエチレンで飽和させた。その後、このオートクレーブに 1.0 g のテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン (以下、「TD」と略記する。)、メチルアルミニノキサン (MAO) をアルミニウム原子換算で 1. 25 mmol 1、引き続き、遷移金属化合物 (2-A) を 0. 005 mmol 加え重合を開始した。エチレンガス雰囲気下 25

℃常圧で表1に示す時間反応させた後、少量のイソブチルアルコールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物を5mlの濃塩酸を加えたアセトン／メタノール（それぞれ500ml）混合溶媒に投入してポリマーを全量析出後、攪拌後グラスフィルターで濾過した。ポリマーを130℃、10時間で減圧乾燥した後、エチレン／TD共重合体を得た。その結果を下記表1に示す。分子量分布Mw/Mn = 1.17で非常に狭いものであった。

(1) 得られたポリマーの分子量、分子量分布
以下のような条件でGPC測定を行った。

【0267】装置：GPC Alliance 2000
(Waters社)

カラム：TSKgel GMH6-HT × 2 + TSKgel GMH6-HTL × 2(計30cm×4本、東ソー社)

検出器：示差屈折計

測定溶媒：o-ジクロロベンゼン

測定流量：1mL/min

測定温度：140℃

試料注入量：500μL

標準試料：単分散ポリスチレン×16（東ソー社）

(2) 得られたポリマー中のモノマー組成比

予めポリマーの¹³C-NMR分析による環状オレフィン含有量とDSC（示差走査熱量計）測定によるTgの相

TDの定量

$$TD(\text{モル\%}) = (TD) / ((TD) + (\text{ethylene})) \times 100$$

ここで、

$$(TD) = ((3) + (c)) / 2$$

$$(\text{ethylene}) = [(29.5 - 32.5 \text{ ppm}) - (5) - (e) - (f)] / 2$$

$$= [(29.5 - 32.5 \text{ ppm}) - (TD) - (c)/2] / 2$$

ここで、()内の値はピーク強度を表す。それぞれ

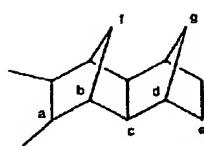
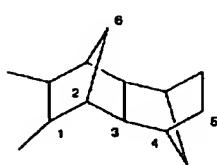
C(3) 51.0ppm

C(c) 54.5ppm

C(炭素原子)の番号は以下の図の通りである。

【0271】

【化68】



【0272】Tgの測定：得られたポリマーのTgは以下の条件でDSC測定を行い、求めた。

装置：島津製作所 DSC-60

測定条件：300℃で5分間ホールドした試料を0℃まで急冷し、その後昇温速度 20℃/minで250℃

関式を求めた。DSC測定によるTgからこの相関式を用いて環状オレフィン含有量を算出した。

¹³C-NMRによる環状オレフィン含有量の測定：

装置：日本電子製 EX 400

周波数：100.4MHz

NBの定量：

$$NB(\text{モル\%}) = 1/3 \times [2 \times (C7) + (C1, C4) + (C2, C3)] / (C5, C6 \text{ & ethylene}) \times 100$$

ここで、()内の値はピーク強度を表す。それぞれ、

$$C2, 3 \quad 44-46.5 \text{ ppm}$$

$$C1, 4 \quad 38.5-41 \text{ ppm}$$

$$C7 \quad 30.5-32 \text{ ppm}$$

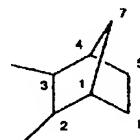
$$C5, 6 \text{ & ethylene} \quad 27-30 \text{ ppm}$$

である。

【0268】C(炭素原子)の番号は以下の図の通りである。

【0269】

【化67】



【0270】

まで昇温する過程においてTgを求めた。

【0273】

【実施例2～10】表1に示すような条件でα-オレフィン・環状オレフィン共重合を行った。結果は表1にまとめた。いずれも、分子量分布の狭いα-オレフィン・環状オレフィン共重合体が得られた。

【0274】

【比較例1～3】バナジウム触媒 (VOC_13) およびメタロセン触媒 (Cp_2ZrCl_2 , $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$) を用いて、表2に示すような条件でα-オレフィン・環状オレフィン共重合を行った。結果は表2にまとめた。いずれの場合も、得られたα-オレフィン・環状オレフィン共重合体の分子量分布は1.8を超えるものであった。

【0275】

【表1】

表 1

	α -オレフィン/H ₂ 流量 (L/h)	環状オレフィン	仕込量 (g)	錐体	重合溶媒	収量 (g)	重合活性	Mn (万)	Mw (万)	Mw/Mn	環状オレフィン 含有量 (mol%)
実施例 1	C2/H ₂ =50/0	T D	10	2	C-C6	1.35	811	31.0	36.1	1.17	44
実施例 2	C2/H ₂ =50/0	T D	5	2	C-C6	1.26	754	38.6	46.7	1.21	40
実施例 3	C2/H ₂ =50/5	T D	10	2	C-C6	1.07	641	2.1	3.2	1.55	43
実施例 4	C2/H ₂ =50/10	T D	10	2	C-C6	0.77	463	1.1	1.9	1.64	43
実施例 5	C2/H ₂ =50/5	T D	2.5	2	C-C6	1.19	715	3.1	4.9	1.57	35
実施例 6	C2/H ₂ =50/0	T D	10	1	C-C6	0.20	122	4.4	5.4	1.24	45
実施例 7	C2/H ₂ =50/0	T D	10	2	C-C6	0.82	986	16.3	17.7	1.08	44
実施例 8	C2/H ₂ =50/0	T D	5	2	Tol	3.00	1798	68.1	83.8	1.23	29
実施例 9	C2/H ₂ =50/0	T D	10	2	C-C6	0.720	432	12.8	22.3	1.74	45
実施例 10	C2/H ₂ =50/0	N B	10	2	C-C6	2.79	1676	67.7	87.0	1.28	42

C2 : エチレン、 T D : テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン、 N B : ビシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エン

C-C6 : シクロヘキサン、 Tol : トルエン、 235mL

錐体の仕込み量 : 0.005mmol

重合活性の単位 : g-ポリマー-mmol-cat·h、 環状オレフィン含有量の単位 : mol%

重合温度 : 25°C (実施例9のみ50°C)、 重合時間 : 20分 (実施例7のみ10分)、 助触媒 : MAO 1.25mmol

【0276】

【表2】

表 2

	α -オレフィン/H ₂ 流量 (L/h)	触媒	収量 (g)	重合活性	Mn (万)	Mw (万)	Mw/Mn	環状オレフィン含有量 (mol%)
比較例 1	C2/H ₂ =50/0	VOCl ₃	0.21	126	10.2	42.5	4.15	34.4
比較例 2	C2/H ₂ =50/0	Cp ₂ ZrCl ₂	0.02	12	8.7	18.5	2.12	12.5
比較例 3	C2/H ₂ =50/0	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	0.92	550	31.8	64.0	2.01	11.6

助触媒 : エチルアルミニウムセスキクロライド 1mmol (比較例1)、 MAO 1.25mmol (比較例2, 3)

C2 : エチレン

環状オレフィン : TD (テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン) 10gCp₂ZrCl₂ : ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドEt(Ind)₂ZrCl₂ : エチレンビス (インテニル) ジルコニウムジクロリド

重合溶媒 : シクロヘキサン、 235mL

触媒の仕込み量 : 0.005mmol

重合活性の単位 : g-ポリマー-mmol-cat·h、 環状オレフィン含有量 (環状オレフィン由來の構成単位の含有量) の単位 : mol%

重合温度 : 25°C、 重合時間 : 20分、

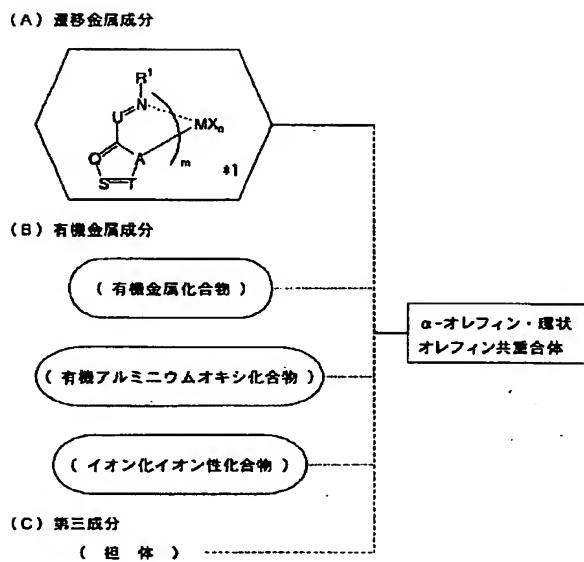
【図面の簡単な説明】

共重合体の製造に用いられる触媒の調製工程を示す説明

【図1】本発明に係る α -オレフィン・環状オレフィン

図である。

【図1】



*1 : Mは第3～11族原子 UはR²—C、N、P AはN、P
 QはR³—C、N、P SはR⁴—C、N、P
 TはR⁵—C、N、P mは2～6、
 R¹～R⁵は水素、炭化水素基、ケイ素含有基等
 (但しMが第8族原子の場合、R¹は、芳香族炭化水素基ではない。)
 nはMの価数を満たす数 Xはハロゲン、炭化水素基等

フロントページの続き

(72)発明者 松居成和
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
 式会社内

(72)発明者 津留和孝
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
 式会社内

(72)発明者 石井聖一
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
 式会社内

(72)発明者 三谷誠
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
 式会社内

(72)発明者 藤田照典
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株
 式会社内

F ターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A
AC09A AC10A AC19A AC20A
AC27A AC28A AC31A AC38A
AC39A AC41A AC45A AC49A
BC01B BC05B BC06B BC12B
BC13B BC15B BC16B BC17B
BC19B BC24B BC25B BC27B
BC28B BC29B CA14A CA14B
CA14C CA16A CA16B CA16C
CA17B CA24A CA24B CA24C
CA25A CA25B CA25C CA26A
CA26B CA26C CA27A CA27B
CA27C CA28A CA28B CA28C
CA29A CA29B CA29C CA30A
CA30B CA30C CB23C CB24C
CB25C CB54C CB84C CB86C
FA02 FA03 FA04 FA07 FA09
4J100 AA00P AR09Q AR10Q AR11Q
AR21Q AU22Q BB01Q BC43Q
BC44Q BC48Q BC49Q CA03
CA04 DA01 DA04 FA10